LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

CORBEIL, typ. et stér. de CRÉTÉ.

LEÇONS
ÉLÉMENTAIRES
DE CHIMIE

PAR

M. F. MALAGUTI
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT
RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE RENNES
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR, ETC.

QUATRIÈME ÉDITION
CORRIGÉE ET AUGMENTÉE

TROISIÈME VOLUME





PARIS
CH. DELAGRAVE ET CIE, LIBRAIRES-ÉDITEURS
RUE DES ÉCOLES, 78

1868

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE



TROISIÈME VOLUME

CHIMIE ORGANIQUE

XLIX[e] LEÇON

ANALYSE IMMÉDIATE ET ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

SOMMAIRE. — 735. En quoi diffère la *chimie minérale* de la *chimie organique*. — 736. But de l'*analyse élémentaire* et de l'*analyse immédiate*. — 737. En quoi diffèrent les *substances organisées* des *substances organiques*. — 738. Dissolvants employés dans l'*analyse organique immédiate*. — 739. Séparation de substances inégalement volatiles. — 739 *bis*. Analyse qualitative d'une substance organique. — 740. Différentes phases de l'*analyse organique élémentaire*. — 741. Principaux procédés de dessiccation. — 742. Apprêt des mélanges. — 743. Combustion d'une substance organique non azotée.

735. En quoi diffère la chimie minérale de la chimie organique. — La *chimie organique* a pour objet l'étude des métamorphoses des substances qui existent dans les êtres organisés, ou qui en dérivent. Les phénomènes dont elle s'occupe s'accomplissent d'après les lois de la *chimie minérale*. La différence entre ces deux parties de la science est dans la méthode pour les étudier

Ainsi, pour la chimie minérale on procède *synthétiquement*, pour la chimie organique *analytiquement*. Dans le premier cas, tout étant inconnu, on commence par des corps *indécomposables*, qu'on n'apprend à bien connaître qu'en les combinant entre

eux ; on passe donc ainsi du simple au composé : dans le second cas, n'ayant à étudier que des corps complexes, on ne parvient à en découvrir la nature qu'en les décomposant.

Par exemple, on n'étudie l'acide sulfurique que lorsque l'on connaît les propriétés du soufre et de l'oxygène ; on ne s'occupe du sulfate de potasse que quand on sait ce que c'est qu'un sel, l'acide sulfurique et la potasse. Mais, en chimie organique, les corps soumis aux expériences sont tous *composés* ; les moins complexes renferment deux éléments de la connaissance desquels dépend l'interprétation des métamorphoses des substances dont ils font partie.

Puisque la méthode analytique sera désormais notre guide, il faut se familiariser avec les moyens d'opérer, qui ne sont pas aussi compliqués qu'on pourrait le croire. Les corps, dont on s'occupera, ne se composent essentiellement que de 3 ou 4 éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Parmi les *produits naturels*, plusieurs contiennent du soufre et du phosphore ; parmi les *produits artificiels*, beaucoup renferment du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, des métaux, et même de l'arsenic ; mais, à part ces exceptions, la plus grande partie des substances provenant de la matière vivante ne contiennent que 3 ou 4 éléments : leur détermination pouvant s'effectuer par des procédés assez simples, le problème de l'analyse n'est donc pas difficile à résoudre.

736. **But de l'analyse élémentaire et de l'analyse immédiate.** — L'opération qui conduit à la connaissance directe des éléments d'un corps s'appelle *analyse élémentaire* ou *ultime* ; on ne l'applique qu'aux substances très-pures et bien caractérisées, jamais à des mélanges. Or, les êtres organisés ne sont que des agrégats de corps différents, qui, sous un certain rapport, peuvent être comparés à des roches. De même qu'il faut soumettre ces dernières à des opérations particulières pour en extraire les *espèces* qu'elles renferment, de même on doit soumettre à un traitement spécial les matières organisées, pour en extraire les *principes immédiats* dont elles sont formées. Ce traitement, ou, si l'on veut, cette sorte particulière d'analyse, est appelée *analyse immédaite*. On l'emploie pour les corps organisés et pour toute sorte de mélanges dont elle sépare et isole les différents principes, sans déterminer leurs éléments ultimes.

737. **En quoi diffèrent les substances organisées des substances organiques.** — Les substances qu'on soumet à

l'analyse portent le nom de *substances organisées*, lorsqu'elles ont fait partie constitutive d'un organe végétal ou animal : elles sont toujours insolubles et jamais cristallisées. Le nom de *substance organique* est réservé, au contraire, aux matières qui, tout en ayant fait partie d'une plante ou d'un animal, n'ont jamais constitué un organe quelconque : elles affectent souvent une forme géométrique; plusieurs d'entre elles peuvent être préparées artificiellement; et, si l'on ignore leur origine ou leur dérivation, il est aisé de les confondre avec des produits minéraux. On appelle même *organiques* certaines substances formées artificiellement de toutes pièces, avec des éléments qui ne proviennent pas de la nature vivante. On les nomme ainsi, soit parce qu'on en trouve d'identiques dans l'organisme, soit parce que, par leur constitution, par la mobilité de leurs éléments, par leurs faciles métamorphoses, elles sont tout à fait semblables aux produits de la matière organisée.

Quelques exemples feront comprendre ces différentes qualifications.

Une amande est un corps composé de plusieurs principes immédiats : l'huile qu'on en extrait est un principe immédiat organique; les cellules où se trouve l'huile, et qui restent dans le marc, sont un principe immédiat organisé.

Un citron renferme une multitude d'utricules remplies d'une dissolution d'acide citrique : cet acide est un principe immédiat organique; l'utricule qui le renferme est un principe immédiat organisé. L'huile de l'amande, l'acide du citron, sont encore de mélanges; mais cela n'empêche pas de saisir la différence entre un principe organisé et un principe organique. Le *principe organisé* a vécu, et du fait de son existence naît l'idée de fonction, d'activité, de mouvement. On ne peut pas tirer les mêmes inductions d'un *principe organique* : il est passif, il n'a jamais eu de vie : il peut prendre part à des phénomènes vitaux, mais toujours comme un agent qui n'obéit qu'aux forces chimiques et physiques, ainsi que tous les autres agents de la nature minérale. Le *sucre* est une substance organique; une *fibre textile*, débarrassée de toutes ses impuretés, est une substance organisée. La *cholestérine*, corps que l'on trouve principalement dans le foie, est une substance organique; mais le *tissu cellulaire du foie* est une substance organisée. Le *cyanogène* et tous ses dérivés sont considérés par bien des chimistes comme des produits organiques, non parce qu'on pourrait les tirer de la matière orga-

nisée, mais à cause de la mobilité de leurs éléments et de la facilité avec laquelle ils se transforment.

738. **Dissolvants employés dans l'analyse organique immédiate.** — Nous n'entrerons pas dans de longs détails sur les procédés de l'*analyse immédiate*, bien qu'ils ne soient pas nombreux : devant être quelque peu modifiés pour chaque cas particulier, on ne peut se les rendre familiers que par une longue expérience et une pratique bien dirigée. C'est le plus souvent par l'emploi des dissolvants neutres, basiques ou acides, que l'on parvient à séparer les différentes espèces les unes des autres : on fait intervenir quelquefois la chaleur, d'autres fois des moyens mécaniques, tels que le triage, la décantation, la pression, etc.

Ainsi, les espèces organisées, n'étant pas solubles dans les dissolvants neutres, on pourra les séparer des espèces organiques.

Les dissolvants neutres les plus employés sont : l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois (espèce d'alcool), le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme. Leur faculté dissolvante se modifie suivant la température, et, pour quelques-uns, suivant le degré de concentration. Ainsi, une fois que l'on se sera assuré que ces agents n'altèrent point les substances avec lesquelles on les met en contact, on les emploiera avec discernement, pour profiter des facultés qu'ils acquièrent transitoirement.

Qu'on suppose trois matières mêlées ensemble, l'une insoluble dans l'alcool absolu, l'autre soluble seulement à chaud, et la dernière à froid. Pour les séparer, on les soumet à l'action de l'alcool absolu bouillant, qui en dissoudra deux, dont l'une se déposera lors du refroidissement. Il ne faut pas croire qu'un premier traitement donne lieu à des séparations exactes : pour le cas qui sert d'exemple, il est certain que la matière insoluble a retenu de petites quantités des deux autres; celle qui s'est déposée, par suite du refroidissement de la masse, a entraîné un peu de la matière dissoute, de même que cette dernière a retenu en dissolution une certaine portion de la substance déposée. La première ne sera donc véritablement pure qu'à la suite de plusieurs traitements alcooliques; la seconde ne le deviendra qu'après avoir subi quelques cristallisations; la troisième, que lorsqu'elle aura été séparée de l'alcool soit par évaporation, soit par distillation, puis reprise de nouveau à froid par le même dissolvant.

Il arrive quelquefois que les dissolvants agissent très-peu sur

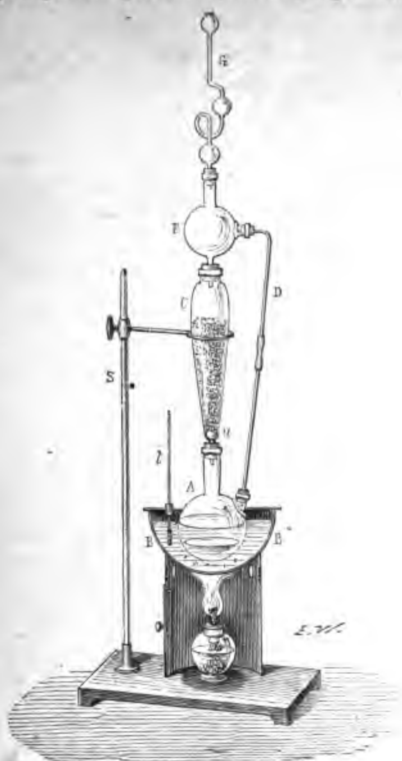


Fig. 191. — Digesteur de M. Payen.

A matras à deux tubulures renfermant de l'éther sulfurique.
BB bain marie.
C allonge renfermant la substance grossièrement pulvérisée sur laquelle doit agir l'éther.
a col de l'allonge qui sera bouché avec un tampon d'amiante.
D tube de communication entre le matras A et le ballon E.
E ballon à trois tubulures destiné à condenser la vapeur d'éther qui arrive par le tube de communication D.
G tube de sûreté par lequel on introduit l'éther du matras A.
S support.
t thermomètre.

les substances à dissoudre, soit que les enveloppes forment ob-

stacle, soit que la désagrégation n'ait pas été complète, soit que leur nature exige un long contact avec le liquide bouillant : dans ce dernier cas, la volatilité de celui-ci et la longue ébullition l'exposent à une grande déperdition.

Pour éviter cette perte, M. Payen a imaginé un appareil (*fig.* 191), nommé *digesteur*, employé surtout lorsque l'éther est le dissolvant. Par sa disposition, il est aisé de prévoir qu'une

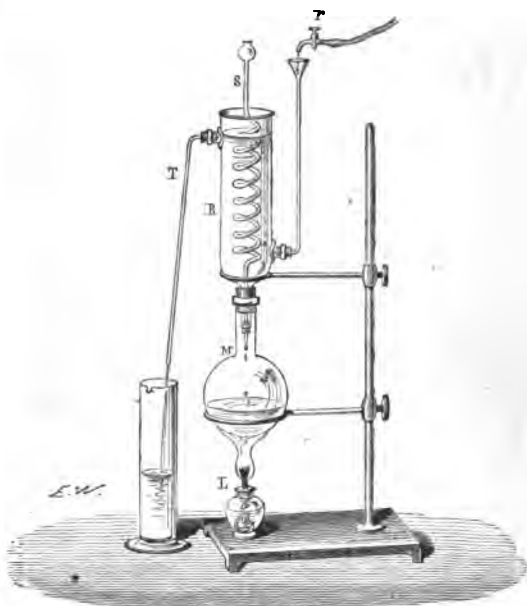


Fig. 192. — Appareil d'ébullition continue à niveau constant.

M matras où se trouve le liquide qui doit bouillir.
R réfrigérant.
S serpentin.
r robinet donnant de l'eau froide.
T tube de déversement.
L lampe à alcool.

certaine quantité d'éther bouillant pourra, sans que son volume diminue sensiblement, épuiser son action dissolvante sur la substance la plus rebelle.

Si au lieu d'éther, qui bout à 35° environ, on était obligé de se servir d'un autre liquide bouillant à une température plus élevée, on pourrait remplacer l'eau du bain-marie par de l'huile, ayant soin d'entretenir la température du bain à 15 ou 20° au-dessus du point d'ébullition du dissolvant, pour que sa vapeur se condensât dans le ballon à trois tubulures plutôt que dans le tube de communication.

Quand on croit nécessaire que le dissolvant se trouve en contact direct avec la substance sur laquelle il doit agir, on peut adapter au récipient un réfrigérant qui condense les vapeurs et entretient invariable le niveau du liquide (*fig.* 192). Avec une telle disposition l'appareil marche tout seul indéfiniment, sans autre soin que celui d'entretenir la lampe.

Lorsqu'il s'agit d'isoler des principes immédiats acides ou basiques sur lesquels les dissolvants ordinaires n'ont aucune action directe, on les fait passer à l'état de sel ; alors sous cette forme on peut les séparer ; plus tard on décomposera le sel, et le principe immédiat acide ou basique deviendra libre. Quelquefois on fait usage d'alcalis ou d'acides pour décomposer des combinaisons salines dans lesquelles les espèces que l'on veut isoler sont naturellement engagées, comme, par exemple, les corps appelés *alcaloïdes* ou *bases organiques* qui se trouvent à l'état de sels dans les plantes, tandis que certains acides y sont à l'état isolé.

Dans tous les cas, il faut être assuré d'avance que les dissolvants dont on se servira ne dénatureront pas les corps que l'on voudra isoler.

739. **Séparation de substances inégalement volatiles.** — Quand plusieurs liquides se trouvent mélangés et sont doués de différents points d'ébullition, on les sépare par distillation, en ayant soin de fractionner les produits et de bien diriger la chaleur. Quoique l'on introduise souvent le réservoir d'un thermomètre dans l'intérieur de la cornue (qui, dans ce cas, serait tubulée), et que l'on suive ainsi d'une manière plus exacte la température du liquide que l'on distille, néanmoins on expose rarement la cornue au feu nu : on la plonge dans l'eau, ou dans une dissolution saline, ou dans l'huile, ou dans la cire fondue, ou dans un alliage fusible ; un thermomètre doit se trouver alors dans le bain que l'on chauffe avec précaution. Ici, comme ailleurs, les premières séparations ne sont jamais nettes. Quand même les divers liquides que l'on veut isoler auraient des points d'ébullition très-différents, chaque produit retiendrait toujours

une certaine portion des autres liquides avec lesquels il était mêlé. Par conséquent, il faudra soumettre chaque produit particulier à de nouvelles distillations, mettre à part les premières et les dernières portions qui distillent, et ne s'arrêter que lorsque, dans la matière que l'on cherche, se trouvent réunis tous les caractères de la plus grande pureté. Pour le cas spécial des liquides volatils, les deux principaux caractères sont la densité et le point d'ébullition.

Si les liquides que l'on soumet à la distillation sont susceptibles de s'altérer sous l'influence oxydante de l'air, on remplit l'appareil distillatoire avec de l'azote ou de l'acide carbonique (*fig.* 193).

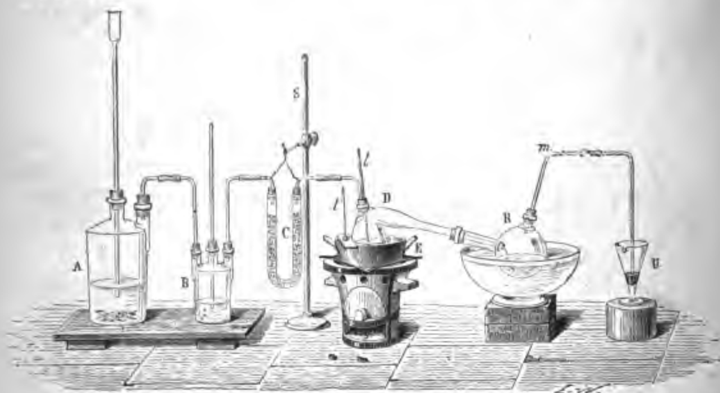


Fig. 193. — Appareil pour distiller dans une atmosphère artificielle.

A source du gaz (acide carbonique) destiné à remplacer l'air atmosphérique de l'intérieur de l'appareil.
B flacon laveur.
C tube dessiccateur.
S support du tube C.
D cornue contenant le liquide qui doit distiller.
t, *t'* thermomètres.
R récipient où se réunit le liquide qui distille.
m tube dont l'extrémité plonge dans le verre U contenant de l'eau.
E bain d'huile.

Quelques substances s'altèrent à la température de leur ébullition ; telles sont, par exemple, certaines essences naturelles qui ne sont que des mélanges de plusieurs essences, et qui bouillent généralement au-dessus de 100°. Dans ce cas on profite de la ten-

sion considérable de leur vapeur à la température de l'eau bouillante, pour les distiller dans un courant de vapeur d'eau.

D'autres mélanges ne pourraient être distillés utilement à chaud, à cause de la petite différence entre les points d'ébullition des espèces dont ils sont formés. On y parvient néanmoins, en les faisant bouillir sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère, car alors le rapport entre les forces élastiques de

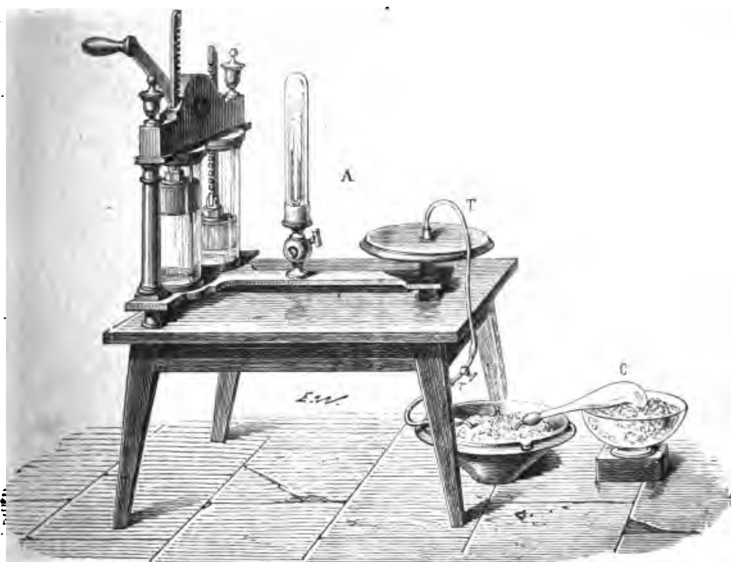


Fig. 194. — Appareil pour opérer une distillation à froid.

A machine pneumatique.
T tuyau en plomb communiquant avec le récipient R.
R récipient entouré d'un mélange de chlorure de calcium et de glace.
C cornue entourée de glace et contenant le liquide qui doit distiller.
r robinet servant à intercepter la communication entre la machine pneumatique et l'appareil distillatoire.

leurs vapeurs devient souvent plus petit. Que l'on suppose un mélange de deux liquides dont le rapport des tensions au moment de l'ébullition, sous la pression ordinaire, soit représenté par une fraction quelconque : si l'on parvient à faire bouillir ce même mélange à 0°, et que le rapport des tensions devienne

alors dix fois plus faible, il est évident que le produit distillé sera encore un mélange, mais où l'un des deux liquides dominera bien autrement que dans le produit distillé à chaud.

Pour opérer des distillations à froid et sous une faible pression, on entoure d'abord de glace la cornue où se trouve le mélange liquide, puis, on y fait le vide en mettant le récipient en communication avec une machine pneumatique à l'aide d'un tuyau de plomb : dès que l'ébullition commence, on ferme le robinet du tuyau, et on laisse la distillation s'opérer à la faveur de la différence de température qui existe entre la cornue et le récipient (*fig.* 194). Plus basses seront les températures et plus grandes seront leurs différences, plus pur sera le produit qui distillera. D'ordinaire, lorsque la cornue est refroidie par de la glace, le récipient est plongé dans un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace.

Il y aurait trop à dire, s'il fallait énumérer tous les cas qui peuvent se présenter; d'ailleurs, quelle que fût la lucidité des préceptes, il ne faudrait pas trop compter, dans leur application, sur un succès bien complet, sans une initiation à la pratique, ou mieux encore sans une espèce d'apprentissage que l'on ne peut faire que dans les laboratoires et sous une bonne direction. Nous allons donc nous occuper de l'*analyse organique élémentaire*.

739 *bis*. **Analyse qualitative d'une substance organique.** — On ne peut analyser une substance organique, sans connaître préalablement la nature des éléments qu'elle renferme : il y a donc l'analyse *qualitative* et l'analyse *quantitative*: par la première on se propose de connaître la *qualité* des éléments; par la seconde, la *quantité*. Si l'on excepte les principes minéraux fixes, qui parfois font partie d'une espèce organique, et que l'on peut isoler par l'incinération; si l'on fait abstraction du soufre et du phosphore, que l'on trouve exceptionnellement dans quelques produits organiques naturels, et dont on constate la présence en déflagrant dans un creuset d'argent incandescent un peu de produit mêlé à du salpêtre et à du carbonate de potasse (ce qui donne naissance à du sulfate ou à du phosphate de cette base), le problème de l'analyse qualitative devient très-simple. En effet, il est inutile de s'occuper du *carbone*, car toutes les matières organiques en sont pourvues; il est également superflu de constater la présence de l'oxygène, car cet élément, étant dosé par différence, ainsi que nous allons le voir, c'est l'addition des éléments obtenus par l'analyse qui servira de constatation. Il ne s'agit

en un mot que de savoir si la substance inconnue est hydrogénée et azotée. Mais l'hydrogène étant dosé à l'état d'eau, c'est encore l'analyse qualitative qui révélera sa présence ou son absence, selon que l'eau figurera ou non parmi les produits de l'analyse. Il ne reste donc qu'à savoir si la substance est azotée : cela est d'autant plus indispensable que la présence de l'azote rend nécessaires certaines modifications dans l'arrangement des appareils.

Quand on dispose de beaucoup de matière, il est très-facile de découvrir si elle est azotée, car, en la distillant ou en la faisant fondre avec de l'hydrate de potasse, elle dégagera de l'ammoniaque qui se fera reconnaître par les vapeurs blanches dont s'entourera une baguette de verre humectée d'acide chlorhydrique, qu'on suspendra à petite distance de la masse en fusion, ou qu'on présentera au bec de la cornue où a lieu la distillation.

Mais ce moyen est impraticable lorsqu'on n'a à sa disposition qu'une quantité très-minime de matière. Alors on emploie le procédé de M. Lassaigne. Au fond d'un tube de 2 $\frac{1}{2}$ centimètres de longueur, sur 1 $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, on dépose un petit morceau de potassium gros comme une graine de millet ; on le tasse légèrement avec un gros fil de platine, puis on met dessus une petite parcelle de la substance à essayer : si celle-ci est volatile, il faudra l'introduire la première dans le tube, et le potassium après. Cela fait, on saisit le tube avec une pince, et on le chauffe peu à peu sur une lampe à alcool, jusqu'à ce que l'excès de potassium soit volatilisé à travers la matière organique carbonisée ; ce qu'on reconnaît par la vapeur verdâtre qui apparaît à quelque distance de la partie chauffée. Après avoir porté au rouge obscur la portion du tube où est contenu le mélange, on la détache par un trait de lime, et on la met dans une petite capsule de porcelaine où doivent se trouver quelques gouttes d'eau distillée. La dissolution qui en résulte, mêlée avec une goutte d'acide chlorhydrique et une autre goutte de dissolution de sulfate ferroso-ferrique (mélange de sulfate de protoxyde et de peroxyde de fer), devient d'un beau bleu foncé, si la substance essayée contient de l'azote.

Cette réaction est due à ce que toute matière organique azotée chauffée avec du potassium engendre du cyanure de potassium, et que ce composé mis en contact avec une dissolution acide d'un sel contenant du fer à deux degrés d'oxydation, donne

naissance à du bleu de Prusse, cause de la coloration bleue caractéristique.

D'après MM. Vogel jeune et Reischauer, tous les corps organiques azotés exposés à la pointe de la flamme vive du chalumeau présentent un noyau rougeâtre bordé distinctement de vert. Cette expérience exige beaucoup d'habitude.

740. **Différentes phases de l'analyse organique élémentaire.** — Nous avons déjà dit que le problème qu'il s'agit de résoudre est celui de la détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

Le principe qui sert de guide dans l'analyse d'une substance minérale peut servir pour l'analyse d'une substance organique. En effet, il est rare que l'on dose sous sa forme naturelle un élément faisant partie d'une combinaison minérale quelconque. D'ordinaire, on fait entrer cet élément dans une nouvelle combinaison connue, et de la quantité de celle-ci on déduit celle de l'élément que l'on veut connaître. Ainsi, le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryte; le chlore, à l'état de chlorure d'argent; la potasse, à l'état de sulfate de cette base, ou bien de chlorure double de potassium et de platine, etc., etc., etc.

Or, dans l'analyse des substances organiques ou organisées, on dose le carbone sous forme d'acide carbonique; l'hydrogène, sous forme d'eau; l'azote, à l'état d'ammoniaque: toutefois, ce dernier élément est dosé, pour quelques cas particuliers, sous forme de gaz, c'est-à-dire à son état naturel; enfin l'oxygène est dosé par différence. Cette dernière particularité rend l'analyse organique bien inférieure à l'analyse minérale, en ce sens que la première ne peut jamais être aussi complète que la seconde; aussi une analyse organique exige-t-elle de grands soins et des précautions extraordinaires. On conçoit que les erreurs commises dans les déterminations successives de trois éléments, s'accumulant sur celle du quatrième, établie par différence, la quantité de ce dernier puisse être représentée par un chiffre très-éloigné de la vérité. Dès lors, quoique l'analyse ne fût pas très-défectueuse pour le carbone, l'hydrogène et l'azote comparés entre eux, elle le deviendrait, lorsqu'on fixerait leurs rapports avec l'oxygène.

Par exemple, supposons qu'après avoir pesé la matière à analyser, on en ait perdu une certaine quantité; ou bien encore, admettons que la pesée ait été mal faite. Comme la cause d'erreur sera la même pour chaque dosage direct, les rapports réci-

proques des principes dosés ne changeront point; mais l'oxygène que l'on dosera par différence augmentera d'autant que l'on aura perdu de matière, ou bien il variera suivant le sens de l'erreur que l'on aura commise en pesant. L'analyse sera donc défectueuse. Supposons maintenant que la matière à analyser ait été mal desséchée ; dans ce cas, toutes les données de l'analyse sont fausses, car tous les dosages seront faibles, excepté celui de l'hydrogène qui sera trop fort.

Il est donc indispensable que les substances que l'on veut analyser soient très-pures, soigneusement pesées et bien desséchées ; ou du moins il faudra connaître leur degré d'humidité, pour en tenir compte dans les calculs ultérieurs : il est nécessaire en outre que la combustion soit complète.

La partie pratique de l'analyse présente, en définitive, trois phases :

La dessiccation et les pesages ;

L'apprêt des mélanges ;

La combustion.

741. Principaux procédés de dessiccation. — Quand une substance peut être desséchée à froid, on l'expose pendant un certain temps dans une atmosphère confinée et en présence d'acide sulfurique (*fig.* 195).

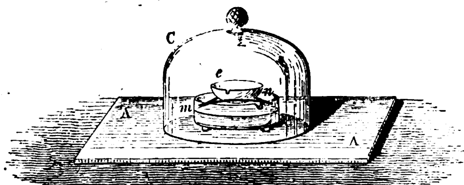


Fig. 195. — Dessiccation dans une atmosphère confinée.

AA plaque de verre dépoli.
C cloche de cristal à bords rodés enduits de suif et adhérents à la plaque A.
m récipient de verre contenant de l'acide sulfurique concentré.
n triangle de fil de fer reposant sur les bords du récipient *m*, et soutenant la capsule *e*.
e capsule qui contient la substance à dessécher.

Si, pour avoir une dessiccation parfaite, on doit faire intervenir le vide ; ou bien encore, si la substance ne peut pas rester exposée à l'air sans s'altérer, on remplace la plaque de verre dépoli par la platine d'une machine pneumatique.

Lorsqu'il est indispensable d'opérer la dessiccation à chaud,

et qu'il s'agit de substances solides, on a recours généralement

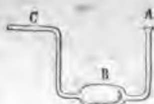


Fig. 196. — Tube dessiccateur de Liebig.

A branche par laquelle on introduit la substance à dessécher.
B partie renflée du tube où séjourne la substance à dessécher.
C extrémité qui s'engage dans un appareil d'écoulement.

au *tube dessiccateur de Liebig* (*fig.* 196), que l'on expose à une

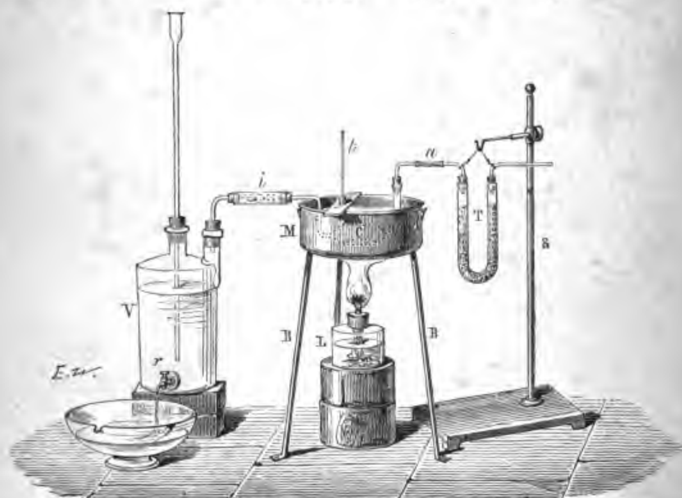


Fig. 197. — Appareil pour dessécher dans un courant d'air chaud et sec.

V vase d'écoulement.
r robinet du vase d'écoulement.
i tube de communication renfermant du chlorure de calcium.
M petite chaudière en cuivre contenant de l'eau ou de l'huile.
BB support de la chaudière.
C dessiccateur de Liebig contenant la substance à dessécher.
L lampe à alcool.
a tube de jonction.
T tube rempli de pierre ponce sulfurique destinée à sécher le courant d'air déterminé par l'écoulement de l'eau.
S support du tube T.

température voulue, après y avoir introduit la substance à des-

sécher ; et pour que la dessiccation soit plus complète et plus rapide, on le fait communiquer avec un appareil d'écoulement qui détermine un courant d'air sec dans l'intérieur du tube (*fig.* 197).

Quand le bain est assez chaud, on ouvre le robinet *r*, et l'écoulement de l'eau commence : un courant d'air s'établit de T en *c*, il balaye l'intérieur du tube dessiccateur, et emporte la vapeur aqueuse que la matière dégage. Si cette matière est altérable par l'air, on adapte à l'extrémité libre du tube T un appareil qui dégage de l'acide carbonique ou de l'hydrogène, et l'on supprime le flacon d'écoulement.

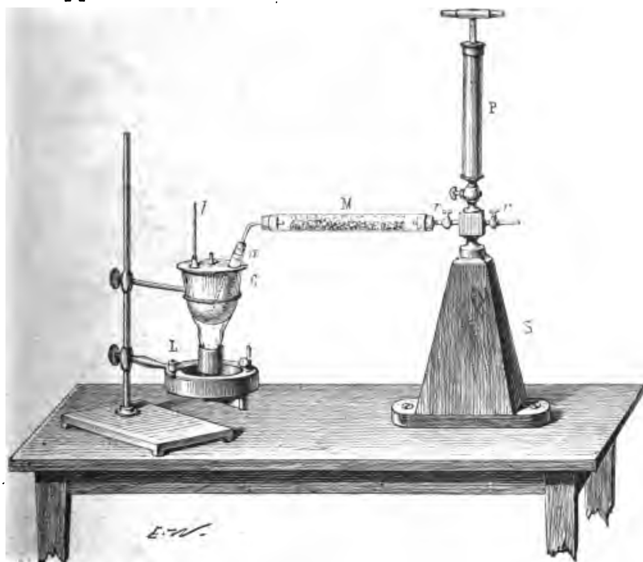


Fig. 198. — Appareil pour dessécher dans le vide à une température élevée.
P pompe à main.
M tube contenant du chlorure de calcium.
S support de la pompe.
L lampe à alcool et à double courant.
C creuset en platine ou en argent contenant de l'huile.
t thermomètre.
a tube renfermant la matière à dessécher.

Comme il est fort important que la matière sèche n'absorbe point d'humidité pendant la pesée, on s'arrange de manière à la

faire entrer dans le mélange comburant, dès sa sortie du *tube dessiccateur*; à cet effet, on retire du bain ce dernier, on l'essuie, on dégage ses deux extrémités qu'on bouche immédiatement avec des bouchons de liége, et on le pèse dans une *balance de précision*; ensuite, on fait sortir la matière par la plus large branche, puis on pèse le tube de nouveau : la différence entre les deux pesées représente le poids de la substance que l'on soumet à l'analyse.

Il arrive quelquefois que la substance que l'on veut analyser ne se dessèche entièrement qu'en la chauffant dans le vide. Dans ce cas, l'appareil le plus usité est celui représenté par la figure 198.

Lorsque toutes les pièces sont convenablement disposées, toutes les jointures bien mastiquées, et que la température du bain

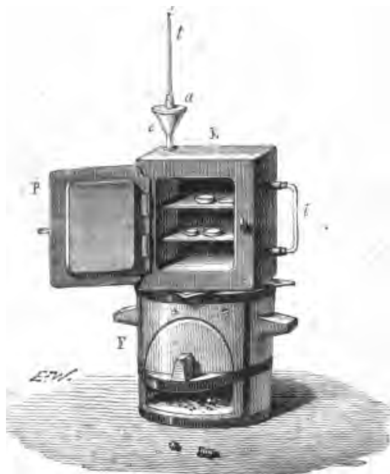


Fig. 199. — Étuve de Gay-Lussac.

E étuve.
P porte de l'étuve.
i tube par lequel on observe le niveau de l'huile.
e entonnoir.
a couvercle de l'entonnoir.
t thermomètre.

est arrivée au degré voulu, on fait fonctionner le piston de la pompe, le robinet *r'* étant fermé : au bout de quelques minutes on laisse entrer l'air en ouvrant le robinet *r'*, que l'on ferme de

nouveau pour faire encore le vide. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on ne voie plus se condenser d'humidité dans le tube recourbé, quand même on le refroidirait, en le mouillant avec du coton imbibé d'éther.

Certaines substances n'ont besoin, pour devenir parfaitement sèches, que d'être exposées pendant quelque temps dans une petite étuve imaginée par M. Gay-Lussac (*fig.* 199); elle se compose d'une boîte de cuivre à double enveloppe et contenant de l'huile entre les deux parois. Cette étuve offre le grand avantage de permettre de dessécher plusieurs substances différentes à la fois.

742. **Apprêt des mélanges.** — On ne doit pas perdre de vue que, dans l'analyse organique, on déduit la composition d'une substance d'après la quantité des produits dans lesquels on a fait entrer chacun de ses éléments : le carbone est transformé en acide carbonique, l'hydrogène en eau, l'azote en ammoniaque, ou bien il est ramené à son état naturel. Toutes ces transformations sont obtenues au moyen de substances non volatiles pouvant donner de l'oxygène sans rien perdre de leur fixité. Les plus riches en oxygène et les moins volumineuses sont les plus convenables : telles, par exemple, que le bioxyde de cuivre (CuO) et le chromate de plomb (PbO,CrO^3). Ces composés se réduisent facilement, lorsque, exposés à une haute température, ils se trouvent en contact avec des substances carbonées et hydrogénées. En effet, si l'on chauffe un tube contenant un mélange intime de sucre et de bioxyde de cuivre bien sec, il sera facile de constater qu'il s'en dégage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Les matières comburantes ou oxydantes, dont nous parlons, céderont aussi de l'oxygène à l'azote, et le feront passer à l'état de bioxyde d'azote ; mais comme on ne pourrait le doser sous cette forme, on fait intervenir l'action du cuivre. Ce métal, porté au rouge sombre, a la faculté de décomposer le bioxyde d'azote, d'en fixer l'oxygène, et de rendre libre l'autre élément.

Ainsi, une substance organique quaternaire, chauffée avec du bioxyde de cuivre ou du chromate de plomb, se résout en eau, en acide carbonique et en bioxyde d'azote ; mais si tous ces produits passent ensuite sur du cuivre incandescent, le dernier seul se décompose et abandonne au métal son oxygène, tandis que son azote passe à l'état gazeux.

Cependant, on ne dose, dans la même opération, que le carbone et l'hydrogène : l'azote exige une expérience à part. Voyons

d'abord de quelle manière on recueille l'acide carbonique et l'eau.

Supposons qu'un mélange de vapeur aqueuse et de gaz acide carbonique sorte d'un appareil quelconque, tube, cornue, matras, etc., etc. ; si, à l'aide d'un bon bouchon, on adapte à l'ouverture par où se dégage le mélange gazeux un tube renfermant du chlorure de calcium, et suivi d'un autre tube rempli de fragments de potasse, il est évident que le premier arrêtera la vapeur aqueuse, le second le gaz acide carbonique : l'augmentation de poids, éprouvée par chaque tube, représentera la quantité de produit qu'il aura arrêtée au passage.

Pour le cas particulier d'une analyse organique, la forme du tube destiné à arrêter l'eau est celle de la figure 200. Courbé



Fig. 200. — Appareil servant à arrêter la vapeur aqueuse dans les analyses organiques.

en U, il est rempli de petits fragments de chlorure de calcium : dans chacune de ses extrémités est engagé un autre tube recourbé à angle droit, et d'un plus petit diamètre.

Le tube qui doit arrêter l'acide carbonique, et qui est connu sous le nom de *condensateur de Liebig*, a la forme indiquée par

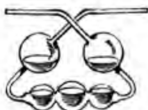


Fig. 201. — Condensateur de Liebig servant à condenser l'acide carbonique dans les analyses organiques.

la figure 201. Il doit contenir une dissolution de potasse caustique ayant une densité de 1,27.

Le liquide aura un volume tel, qu'aspiré par une des extrémités de l'appareil tenu horizontalement, il montera assez pour occuper à peu près le tiers d'une des grandes boules. Ces deux

appareils seront pesés séparément dans une balance de précision.

Pour faire le mélange des matières, il est indispensable de prendre une précaution qui doit assurer la réussite de l'analyse. Il faut nécessairement que les substances destinées à fournir l'oxygène à la matière qui doit être analysée soient bien sèches ; dans le cas contraire, leur humidité s'ajoutant en définitive à l'eau provenant de la combustion de l'hydrogène, le dosage de cet élément ne serait plus exact.

De tous les comburants, le bioxyde de cuivre est celui qui peut fournir le plus d'humidité, car lorsqu'il n'a pas été fortement calciné, il condense beaucoup de vapeur aqueuse atmosphérique : en d'autres termes, il est très-hygroscopique. Le chromate de plomb, une fois fondu, absorbe moins l'humidité, et sous ce rapport il mérite la préférence. Dans tous les cas, il faut que ces matières soient chauffées au rouge quelque temps avant d'être employées, et elles ne doivent pas encore être refroidies quand on s'en servira.

Voici comment on procède, dans l'hypothèse que la substance à analyser ne soit pas azotée et ne contienne que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. On choisit un tube de verre peu fusible, de 55 à 56 centimètres de longueur, et environ de 15 millimètres de diamètre intérieur, qu'on appellera *tube à combustion*. Une de ses extrémités sera fermée à la lampe. Après y avoir introduit un peu d'oxyde de cuivre chaud, on le bouche, et on le tourne plusieurs fois pour enlever toute la poussière adhérente à ses parois intérieures. On fait sortir l'oxyde, puis on introduit un mélange formé de chlorate de potasse et de 5 parties de planures de cuivre grillé : son volume formera à peu près une colonne de 6 à 8 centimètres. A ce mélange on fait succéder de l'oxyde de cuivre, de manière à former une seconde colonne de 4 à 5 centimètres. Alors, on fait tomber dans un mortier de verre ou de porcelaine bien sec et chaud environ une trentaine de grammes d'oxyde de cuivre, sur lequel on verse la matière qui est contenue dans le *tube dessiccateur* déjà pesé. On fait le mélange avec soin, en se servant d'un pilon métallique très-lisse et très-propre, et on l'introduit aussitôt dans le *tube à combustion* : on rince le mortier avec de nouvel oxyde, qui entrera à son tour dans le tube. On achève, toujours avec de l'oxyde de cuivre, de remplir ce dernier jusqu'à 5 centimètres de son extrémité, puis on le bouche immédiatement avec un bon bouchon de liége tra-

versé, dans le sens de son axe, par un des tubes courbés à angle droit de l'appareil à chlorure de calcium.

Si l'opérateur est exercé, l'humidité que l'oxyde de cuivre absorbera pendant l'opération est si faible qu'on peut la négliger; néanmoins, lorsque la substance à analyser est très-peu hydrogénée, cette faible quantité d'eau hygroscopique pourrait rendre inexact le dosage de l'hydrogène. Dans ce cas, dès que le tube à combustion est rempli, on le transporte dans un bain d'eau chaude, on le met en communication avec une petite pompe à main, puis, par quelques coups de piston, l'humidité disparaît avec l'air, et la masse se dessèche complétement : elle restera dans cet état, si l'air que l'on fait pénétrer par la suite dans le tube est lui-même desséché : et pour cela, on joint à la pompe un tube rempli de chlorure de calcium ou de pierre ponce sulfurique (*fig.* 202.)

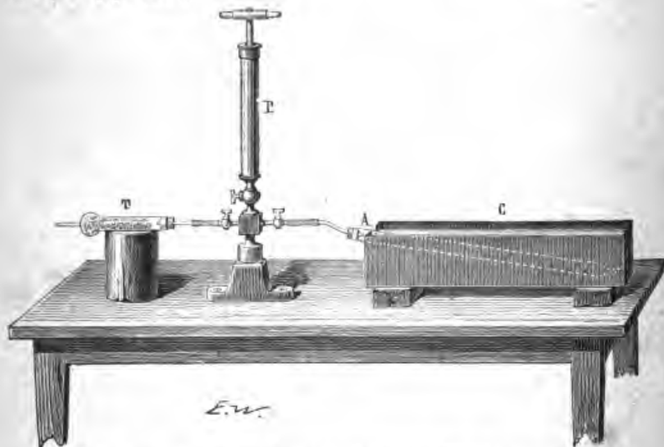


Fig. 202. — Appareil pour dessécher le contenu du tube à combustion.

P pompe à main,
T tube rempli de chlorure de calcium.
A tube contenant le mélange où se trouve la substance à analyser.
C cuve remplie d'eau bouillante.

Dès qu'on a adapté définitivement l'appareil à chlorure de calcium, on introduit le tube à combustion dans une espèce de chemise ou d'étui en cuivre gratté, destiné à abriter le verre du contact direct du feu. La longueur de l'enveloppe doit être égale à

celle du mélange, moins le chlorate de potasse. Le tube, ainsi disposé, est placé sur une grille de fer en forme d'auge qu'il dépasse environ de 4 centimètres; ou bien dans les appareils d'Hofmann ou de Berthelot pour chauffer au gaz. Une fois ces préparatifs terminés, on joint, à l'aide d'un tube en caoutchouc, l'extrémité libre du *tube à chlorure* avec une des branches du *condensateur;* l'autre branche est jointe elle-même à un second tube en U renfermant des fragments de potasse, et dont nous allons bientôt expliquer le rôle.

743. **Combustion de la substance organique non azotée.** — Pour aborder la troisième et dernière phase de l'analyse, il faut se représenter l'appareil complet et tout prêt à fonctionner. En voici une esquisse (*fig.* 203) :

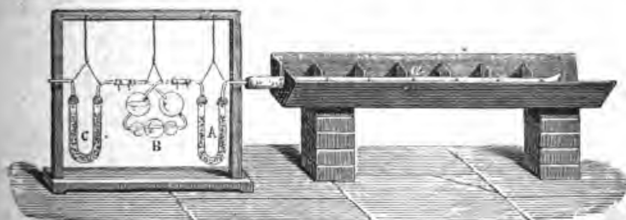


Fig. 203. — Appareil complétement monté pour une analyse organique au moyen du chauffage au charbon.

On place un écran de tôle en *a*, c'est-à-dire là où commence le mélange de l'oxyde et de la matière organique. Cet écran doit être échancré de manière à enfourcher le tube. Cela fait, on met peu à peu, et successivement, des charbons rouges autour du tube, en commençant du côté du bouchon et en descendant vers l'écran. Dès qu'on croit que toute cette partie a atteint la température du rouge sombre, on recule graduellement l'écran et l'on continue à mettre du feu, mais avec précaution, car la matière organique commence déjà à se décomposer : or, il est nécessaire que la décomposition s'opère assez lentement et avec régularité, de sorte qu'on n'ajoute du feu que lorsque le dégagement se ralentit beaucoup, ce qui est indiqué par les bulles qui passent à travers le liquide du condensateur B. Lorsque le dégagement des fluides élastiques cesse, bien que toute la portion du tube où se trouve la matière organique soit entourée de charbon, on enlève l'écran et l'on continue à ajouter du feu : on atteint bientôt la

partie où se trouve le chlorate de potasse; un nouveau dégagement gazeux se manifeste alors, dégagement qu'on entretient, en ajoutant peu à peu de petits charbons, jusqu'à ce que l'extrémité du tube en soit enveloppée. Du moment où il ne sort plus de gaz de l'appareil, la combustion peut être considérée comme terminée.

Expliquons ce qui s'est passé. Dès qu'on a chauffé, l'air de l'intérieur du tube s'est dilaté et une portion s'en est dégagée par l'extrémité de l'appareil. Du moment où le feu a atteint le point *a*, la matière organique a commencé à se décomposer; deux de ses éléments (carbone et hydrogène) ont passé à l'état d'acide carbonique et d'eau, en se combinant avec le troisième (oxygène), dont une partie a été empruntée à l'oxyde de cuivre. Le mélange gazeux qui sort du tube à combustion est donc formé actuellement par de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et de l'air; la première est condensée par le chlorure de calcium du tube A; le deuxième est absorbé par la potasse liquide du condensateur B; le troisième passe outre. Plus la combustion avance et plus la proportion des deux premiers gaz augmente, plus celle de l'air diminue. Supposons toute la matière organique brûlée : il est évident que l'intérieur du tube est rempli d'un mélange gazeux que rien ne peut faire sortir, si ce n'est un autre gaz; aussi détermine-t-on un dégagement d'oxygène, en chauffant l'extrémité où se trouve le chlorate de potasse. L'oxygène ainsi obtenu joue un double rôle : d'abord il chasse de l'intérieur de l'appareil les derniers produits de la combustion, qui vont se condenser dans les tubes A et B; ensuite, si par hasard quelque parcelle de la matière organique avait échappé à la combustion, elle brûlerait sans doute, se trouvant entourée de gaz oxygène à une haute température.

Maintenant il s'agit de faire comprendre l'importance du tube C. L'oxygène qui se dégage à la fin de l'opération n'est retenu par aucune des matières contenues dans A, B, C; il sort donc de l'appareil; mais pour cela il est forcé de traverser la dissolution de potasse du condensateur B : or, comme le gaz est sec et chaud, il doit se saturer d'humidité, de sorte qu'il entre sec par l'une des extrémités du condensateur et sort humide par l'autre; mais autant il emportera d'humidité, autant il fera diminuer le poids de la liqueur alcaline. Si, à la suite du condensateur, il ne se trouvait pas une matière qui desséchât l'oxygène humide, il est clair qu'il en résulterait une perte entièrement

au préjudice du dosage de l'acide carbonique. L'eau enlevée par l'oxygène au liquide du condensateur étant saisie au passage par les fragments de potasse du tube C, on devra tenir compte de l'augmentation de poids de celui-ci, pour connaître avec précision celle qu'aurait dû présenter le condensateur.

Le tube C offre encore un autre avantage. Quelle que soit l'habileté de l'opérateur, il peut arriver que, par instants, la combustion soit trop rapide ; dans ce cas, quelque peu d'acide carbonique pourrait échapper à l'action absorbante de la potasse liquide : de là une perte et une cause d'erreur. Le tube C prévient l'une et l'autre, car il est difficile qu'il n'arrête pas ce qui est échappé à la potasse liquide. Le tube C est donc, pour ainsi dire, un complément du condensateur : en effet, on les pèse ordinairement ensemble, et c'est de l'augmentation de leur poids collectif que l'on déduit la quantité réelle d'acide carbonique qui s'est formée pendant la combustion.

Il ne nous reste plus qu'à compléter l'analyse. On retire le feu de la grille, on dégage toutes les pièces, et, avant de peser les trois tubes A, B, C, on doit avoir le soin indispensable d'en balayer l'intérieur, en aspirant de l'air sec par l'extrémité libre du tube C. Cette opération a pour but d'éliminer tout l'oxygène dont ils sont remplis ; ce gaz étant plus dense que l'air, sa présence dans les appareils augmenterait leur poids.

Les pesées faites, l'opération est définitivement terminée. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium (A) représente l'eau ; celle du condensateur (B) et de la pièce additionnelle (C) représente l'acide carbonique. Il ne reste plus qu'à faire les calculs nécessaires pour connaître la composition centésimale de la matière analysée.

RÉSUMÉ.

735. L'étude des métamorphoses des substances qui existent dans les êtres organisés ou qui en dérivent, forme l'objet de la chimie dite *organique*. Tandis que dans cette étude on procède analytiquement, on suit la méthode synthétique dans l'étude de la chimie dite *minérale*.

736. L'*analyse élémentaire* a pour but la connaissance des éléments constitutifs des corps ; par l'*analyse immédiate*, on se propose d'isoler ces derniers des mélanges dont ils font partie, et de les amener à leur plus grand état de pureté.

737. Les substances constitutives des organes animaux ou végétaux sont appelées *substances organisées :* elles ne sont ni solubles ni cristallisables. Les substances qui peuvent cristalliser ou se dissoudre, qui

sont tirées des organes des plantes ou des animaux, et qui constituent des espèces bien définies, sont désignées par le nom de *substances organiques*.

738. Les dissolvants employés dans l'analyse immédiate, sont *acides, basiques* ou *neutres*. Ces derniers sont l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme. Les dissolvants acides ou basiques servent non-seulement à dissoudre des principes immédiats de nature alcaline ou acide, mais à décomposer des sels où ces mêmes principes se trouvent engagés.

739. Lorsqu'on veut isoler des substances mêlées et inégalement volatiles, on soumet à la distillation le mélange en ayant soin d'en fractionner les produits : ceux-ci sont redistillés par la même méthode, jusqu'à ce que les nouveaux produits présentent les caractères de la pureté. Si l'air ou la chaleur peuvent altérer les substances pendant leur distillation, on remplace l'air des appareils par de l'azote ou de l'acide carbonique, ou bien on fait la distillation à froid avec le concours du vide.

740. Les corps organisés ou organiques n'étant formés le plus souvent que de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, leur analyse se réduit à la détermination de ces quatre éléments, qu'on fait entrer dans des combinaisons bien connues, telles que l'eau pour l'hydrogène, l'acide carbonique pour le carbone, l'ammoniaque pour l'azote : ce dernier est parfois dosé à l'état de gaz.

Dans la plus grande partie des cas, une analyse dite organique n'est donc qu'une combustion : le corps comburant est presque toujours l'oxyde de cuivre. D'après cela une analyse organique comprend trois opérations successives et distinctes : 1° le pesage des substances sèches ; 2° le mélange de celles-ci avec l'oxyde de cuivre, et leur disposition pour être convenablement chauffées ; 3° leur combustion.

741. Les substances qui doivent être analysées peuvent être desséchées à froid ou à chaud. A froid, dans une atmosphère confinée en présence d'acide sulfurique concentré ; à chaud, dans un courant d'air chauffé à une température convenable ; ou bien encore par le concours simultané de la chaleur et du vide.

742. En opérant le mélange de la substance à analyser avec l'oxyde de cuivre, ou avec toute autre substance comburante, il faut éviter avant tout que l'humidité ne soit absorbée, pour ne pas fausser le dosage de l'hydrogène.

743. Le tube à combustion doit être chauffé avec beaucoup de régularité, pour que les fluides élastiques ne se dégagent pas violemment ; circonstance qui en empêcherait la complète condensation. La combustion doit être achevée par un courant d'oxygène sec.

L^e LEÇON

SUITE DE L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

SOMMAIRE. — 744. Observations critiques de M. Piria sur le procédé d'analyse élémentaire décrit dans la leçon précédente. — 745. Modifications introduites par M. Piria dans le procédé ordinaire d'analyse. — 745 *bis*. Description de l'*épurateur*. — 746. Description de l'*aspirateur*. — 747. Marche de l'analyse. — 747 *bis*. Modification pratiquée par M. Cloez. — 747 *ter*. Substitution du gaz au charbon dans les analyses organiques. — 748. Exemple des calculs nécessaires pour arriver à la connaissance de la composition centésimale de la substance analysée. — 749. Dosage de l'azote à l'état de gaz. *a* sans vide, *b* avec le concours du vide. — 750. Calcul pour déterminer la quantité centésimale de l'azote d'une substance organique, d'après les données de l'analyse. — 751. Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque. — 752. Détermination de la formule. — 753. Détermination de la formule par la connaissance de la densité de vapeur. — 754. Remarques de M. Her. Kopp sur la densité des vapeurs.

PROCÉDÉ DE M. PIRIA.

744. Observations critiques de M. Piria sur le procédé d'analyse élémentaire décrit dans la leçon précédente. — L'emploi du chlorate de potasse pour achever la combustion dans les analyses élémentaires organiques a plusieurs inconvénients. Premièrement, le chlorate de potasse est un sel que la chaleur décompose avec beaucoup d'irrégularité ; le dégagement de l'oxygène est tantôt très-rapide, tantôt très-lent ; dans le premier cas, la potasse du *condensateur* est lancée hors de l'appareil ; dans le second, elle est refoulée par la pression extérieure jusque dans le *tube à chlorure de calcium*. Secondement, le chlorure de potassium qui résulte de la décomposition du chlorate de potasse, se trouvant en contact avec de l'oxyde de cuivre à une température très-élevée, donne lieu à un phénomène de double décomposition, d'où il résulte du *chlorure de cuivre* et de l'*oxyde de potassium*. Le premier composé, étant volatil, est entraîné par le courant d'oxygène dans le tube à chlorure de calcium et fausse ainsi la détermination de l'hydrogène : l'oxyde de potassium, quoique volatil par lui-même, est retenu néanmoins par l'oxyde de cuivre, qui, se trouvant alors doué d'une réaction alcaline, ne pourra pas servir à des analyses ultérieures sans donner lieu à des pertes d'acide carbonique. Enfin, le mé-

lange de gaz acide carbonique et de vapeur d'eau, qui se forme dans l'intérieur du tube à combustion, pendant toute l'analyse, est obligé, pour pénétrer dans le tube à chlorure et dans le condensateur, de surmonter la pression qu'exerce la dissolution de potasse, circonstance qui lui permet de s'insinuer dans la masse du bouchon de liége qui assujettit le tube à chlorure de calcium au tube à combustion. En effet, l'air contenu dans le liége du bouchon, se trouvant entre deux pressions inégales, celle de l'extérieur et celle de l'intérieur qui est la plus forte, cède nécessairement la place à l'acide carbonique qui le presse de dedans en dehors, et qui se trouve par conséquent perdu pour l'analyse.

Cette cause de perte qui, avant M. Piria, avait échappé à tous les chimistes, est rendue évidente par une expérience très-simple. Qu'on introduise un peu d'eau de chaux dans un tube rempli de mercure et renversé dans un verre contenant de ce même métal ; qu'on assujettisse à l'extrémité ouverte du tube un bouchon qui vienne de servir pour une analyse élémentaire, et puis qu'on transporte le système sous la cloche de la machine pneumatique. Dès qu'on fera le vide, on verra de petites bulles de gaz acide carbonique monter dans le tube et y troubler l'eau de chaux.

Ces observations expliquent pourquoi dans presque toutes les analyses faites par la méthode que critique M. Piria, on obtient plus d'hydrogène, et moins de carbone qu'on ne devait en obtenir.

Aussi, pour éviter une partie de ces inconvénients, quelques chimistes ont-ils préféré terminer la combustion par un courant d'oxygène sec fourni par le gazomètre de Mitscherlich (*fig.* 14, vol. I, p. 55) réuni à un appareil épurateur et dessiccateur ; d'autres, Gerhardt par exemple, ont décomposé le chlorate de potasse en dehors du tube à combustion (*fig.* 204).

Voici la description que Gerhardt lui-même donne de cet appareil : « La combustion achevée, on brûle les dernières traces de « charbon de la manière suivante : on met dans un tube de verre « vert A, de 30 à 40 centimètres de longueur, 3 à 4 grammes « de chlorate de potasse fondu : ce tube s'adapte à un autre tube « B recourbé en U, et contenant dans la première branche, de « la potasse caustique en morceaux, dans la seconde du chlo- « rure de calcium. Le bouchon *e* du tube en U est à deux trous, « et reçoit, outre l'ajutage qui le joint au tube à chlorate, un

« autre tube *p* effilé et fermé à la lampe. Enfin le tube en U « s'attache, au moyen d'un ajutage en caoutchouc, à l'extrémité « *i* effilée et coudée du tube à combustion. Le tube à chlorate « repose sur une grille ; on le chauffe en l'entourant peu à peu « de charbons ; la partie *a*, vers laquelle tend à se porter le sel

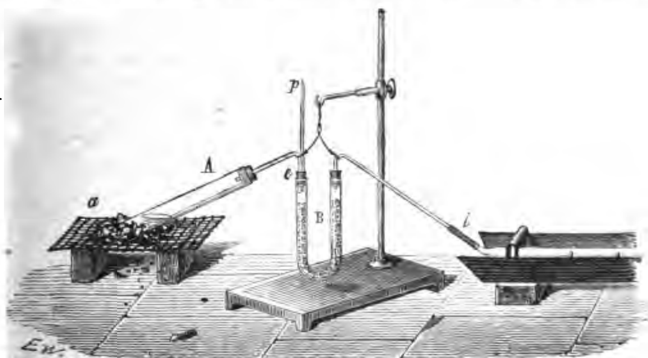


Fig. 204. — Appareil pour dégager l'oxygène qui doit achever la combustion dans l'analyse organique.

« boursouflé, doit être maintenue assez chaude pour que le sel « ne s'y solidifie pas. Il est bien plus aisé de régler le dégage- « ment de l'oxygène dans un pareil tube que dans une cornue ; « si le courant est trop rapide, un coup de pince sur le charbon « l'arrête promptement ; au besoin, on brise la pointe du tube « effilé *p*, qui sert aussi de soupape de sûreté. Lorsque l'oxygène « cesse d'être absorbé par le cuivre réduit, il se précipite avec « rapidité dans l'appareil à boules ; à ce moment on brise la « pointe effilée du tube *p*. On aspire ensuite l'air comme à l'or- « dinaire par l'extrémité libre de l'appareil à boules, afin de « chasser l'oxygène qui se trouve dans le tube à combustion ; « cet air, étant obligé de traverser le tube en U, s'y dépouille « préalablement de son humidité et de son acide carbonique.

« Il ne faut adapter l'extrémité *i* du tube à combustion à l'ap- « pareil à oxygène que lorsque la calcination est achevée ; alors « on aspire par l'extrémité libre de l'appareil à boules, afin de « faire d'abord un vide partiel dans le tube à combustion ; puis « on en brise la pointe effilée, et on l'engage immédiatement « dans l'ajutage en caoutchouc de l'appareil à oxygène. Un

« écran doit être interposé entre l'ajutage en caoutchouc et le « tube à combustion.

« A l'aide d'une tige de fer on détache facilement le résidu de « chlorure qui adhère au tube à oxygène ; il est donc inutile de « le laver. La soupape de sûreté *p* se referme à la lampe, et, « lorsqu'elle est usée, on l'effile de nouveau, ou on la remplace « par un autre tube. » (*Traité de chimie organique*, par M. C. Gerhardt, t. I, p. 35-36).

745. **Modifications introduites par M. Piria dans le procédé ordinaire d'analyse.** — L'oxygène arrivant du dehors dans le tube à combustion prévient la formation du chlorure de cuivre et de l'oxyde de potassium, mais non pas la perte d'acide carbonique due aux pressions inégales que supportent les bouchons. Pour l'empêcher il a fallu renverser le sens de ces pressions, et faire en sorte que l'extérieure soit plus grande que l'intérieure : c'est à quoi est parvenu M. Piria, en adaptant à l'appareil à combustion un système d'écoulement particulier qu'on décrira dans peu : il a aussi imaginé certaines dispositions ingénieuses, qui présentent plusieurs avantages, dont les principaux, selon nous, sont :

1° De dispenser de se servir de bouchons de liége d'excellente qualité ;

2° De ne pas craindre l'humidité ambiante pendant les apprêts de l'analyse, puisqu'on ne fait pas de mélanges ;

3° De permettre de faire un grand nombre d'analyses sans renouveler l'oxyde de cuivre et le tube à combustion ;

4° De s'assurer une parfaite et complète combustion dans les analyses organiques.

La méthode de M. Piria est fondée sur l'observation que la combustion des substances volatiles s'effectue plus facilement que celle des substances fixes ; en effet, ces dernières ne peuvent brûler qu'aux dépens de l'oxygène des particules d'oxyde de cuivre avec lesquelles elles sont directement en contact, tandis que les substances volatiles, en vertu de leur mobilité, empruntent l'oxygène dont elles ont besoin pour brûler à tout l'oxyde de cuivre qui intervient dans l'analyse. Cela admis, qu'arrivera-t-il, si l'on décompose par une température élevée une substance organique, dans un tube où se trouve de l'oxyde de cuivre et qu'un courant d'oxygène puisse traverser ? Il se formera des produits volatils que brûlera l'oxyde de cuivre, et un résidu charbonneux fixe que brûlera l'oxygène. Si ce dernier

gaz est parfaitement sec, si le tube est disposé de telle sorte qu'on puisse aisément y introduire et en sortir une nacelle en porcelaine contenant la substance organique, et qu'il soit de nature à résister longtemps à l'action de la chaleur, on conçoit qu'on puisse faire successivement une multitude d'analyses, sans déplacer ni changer les parties principales de l'appareil à combustion.

Le tube dont se sert M. Piria est en verre de Bohême, ou en verre vert ; sa longueur est de 80 à 84 centimètres, et son diamètre intérieur est de 15 à 16 millimètres (*fig.* 205).

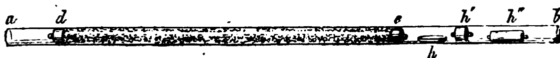


Fig. 205. — Disposition intérieure du tube servant aux analyses par la méthode de M. Piria.

Pour qu'il résiste à la chaleur, il est entouré d'un lut d'argile, qu'enveloppe une lame de clinquant. Ce tube est placé sur une grille ordinaire à analyses, assez longue cependant pour que le tube y soit chauffé dans toute son étendue. Les trois quarts de la longueur du tube sont remplis d'oxyde de cuivre grossièrement pulvérisé ; et pour empêcher qu'il ne se répande dans le dernier quart on l'emprisonne entre deux spirales faites avec une lame de cuivre *ed*, et dont la forme est représentée par la figure 206 :

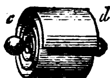


Fig. 206. — Spirale de cuivre servant de tampon dans l'analyse par la méthode de M. Piria.

A l'extrémité antérieure *a* du tube est adapté le même système d'appareils que pour les analyses organiques exécutées par la méthode ordinaire (*fig.* 203) ; ce système communiquera, à un moment donné de l'analyse, avec un aspirateur. L'extrémité postérieure *b* est fermée par un bouchon portant dans son axe un tube à robinet qui communiquera à son tour avec l'appareil destiné à dessécher l'oxygène que fournira le gazomètre.

La figure 207 donnera une idée générale de l'appareil dont quelques parties seront l'objet d'une description spéciale.

745 *bis*. **Description de l'épurateur.** — L'épurateur E

(*fig.* 207) se compose d'un flacon F à trois tubulures dont le tiers contient de la dissolution de potasse caustique à 45° Baumé ; d'un tube vertical rempli de petits fragments de pierre ponce imbibée de la dissolution alcaline du flacon F ; d'un tube *ii'* en U rempli de fragments de chlorure de calcium ; d'un siphon *ss'*, dont la courte branche *s'* arrive jusqu'au fond du flacon F, tandis

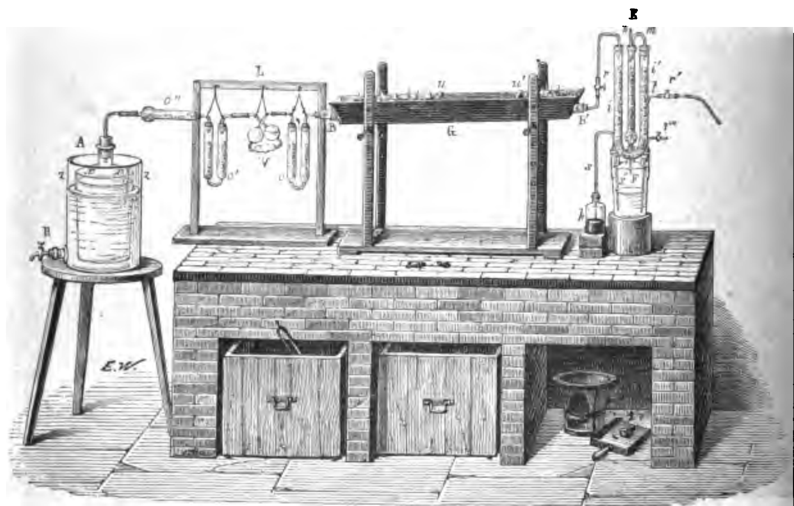


Fig. 207. — Disposition générale de l'appareil pour les analyses organiques suivant la méthode de M. Piria.

A aspirateur.
E épurateur.

que la longue branche *s* plonge de quelques millimètres dans le mercure du récipient *h*. L'oxygène fourni par le gazomètre, qu'on ne voit pas dans la figure, arrive dans le flacon F par le tube *t*, barbote dans la solution de potasse à laquelle il abandonne l'acide carbonique dont il peut être mêlé, et passe dans le tube vertical où il achève de se purifier ; ensuite, il pénètre dans le tube recourbé *ii'* où il se dessèche.

Le tube vertical droit est bouché à sa partie supérieure par un liége traversé par deux tubes, dont un recourbé *m* qui établit la communication entre le tube vertical et la branche *i'*, et l'autre

tube droit *n*, dont l'extrémité supérieure est fermée par un bouchon. Quand on croit qu'à la suite de nombreuses analyses la pierre ponce s'est desséchée, on ouvre le tube *n*, et on y introduit, à l'aide d'un entonnoir, de la nouvelle solution de potasse dont l'excès tombera dans le flacon F. Pour renouveler celle qui se trouve dans ce flacon, on retire le petit récipient *h*, on ferme le robinet *r* et on ouvre le robinet *r'* : alors, la pression de l'intérieur du gazomètre se mettant en équilibre avec celle de l'intérieur du flacon F, le liquide que celui-ci contient sera chassé par le tube *ss'*. Pour le remplacer par de nouvelle dissolution alcaline, on bouche de nouveau l'extrémité extérieure du tube *ss'* avec le mercure, on ferme le robinet *r'* et on ouvre le robinet *r''*, puis on introduit par le tube *n* la liqueur potassique jusqu'à ce qu'il y en ait suffisamment dans le flacon F ; l'air que le liquide déplace sortira par le tube qui porte le robinet *r''*.

On voit que l'épurateur, une fois monté, pourra servir longtemps, et la dissolution de potasse qu'on en tirera sera très-convenable pour alimenter le condensateur de Liebig, car, se trouvant déjà saturée d'oxygène, elle n'augmentera pas de poids par cela seul qu'elle serait traversée par un courant de ce gaz, ainsi que Mulder l'a observé.

746. **Description de l'aspirateur.** — L'aspirateur A (*fig.* 207) est formé d'un flacon cylindrique *xx* dont le fond est percé d'une ouverture et d'un bocal *zz* pouvant contenir librement le flacon : celui-ci est bouché par un liége portant un tube recourbé et terminé par un autre tube rempli de fragments de chlorure de calcium : le vase cylindrique porte près de sa base un robinet R. Si l'on verse de l'eau dans l'espace annulaire compris entre le flacon et le bocal, le niveau dans les deux vases sera le même, si tant est que l'aspirateur soit isolé ; mais qu'on vienne à le mettre en communication avec un espace rempli d'air et hermétiquement fermé, puis qu'on détermine un écoulement d'eau par le robinet R, le niveau du liquide contenu dans le flacon *xx* baissera moins que celui du liquide du bocal *zz*. C'est ainsi que si l'espace communiquant avec l'aspirateur est le tube à combustion BB' (*fig.* 207), la pression dans celui-ci sera moindre que la pression extérieure; circonstance qui empêchera, ainsi que nous l'avons dit, une partie de l'acide carbonique de se loger dans le bouchon antérieur du tube à combustion.

747. **Marche de l'analyse.** — Qu'on suppose le tube à com-

bustion BB' (*fig.* 207) placé sur la grille G et ne contenant que l'oxyde de cuivre emprisonné entre les deux tampons de cuivre *d*, *e* (*fig.* 205). Il s'agit de le dessécher : à cet effet, on le recouvre dans toute sa longueur avec du charbon allumé ; par son extrémité B' on le met en communication avec l'épurateur E, et on ouvre les robinets *r*, *r'*, pour déterminer un courant de gaz oxygène sec. Dès qu'on jugera que l'oxyde de cuivre est parfaitement desséché, on retire le charbon, et lorsque le tube se sera refroidi, on supprimera le courant d'oxygène, on mettra l'extrémité B du tube en communication avec le système L, et ensuite par l'extrémité B' qu'on séparera de l'épurateur E, on introduira la nacelle dans laquelle se trouvera la substance à analyser, et qu'on assujettira par les tampons en cuivre à spirale ainsi qu'il est indiqué par la figure 205 en *h*, *h'*, *h"* : enfin on joint au tube BB' l'épurateur E, dont les robinets *r*, *r'* doivent être fermés, et on dispose l'aspirateur A de manière à ce qu'il puisse être adapté facilement et sans retard au tube en U, encore libre, du système L.

Pour commencer l'analyse, on recouvre de charbons allumés la partie antérieure du tube à combustion jusqu'à la distance de 20 centimètres environ de l'endroit où se trouve la substance organique : dès que cette portion du tube est devenue incandescente, on met quelques charbons allumés à la partie postérieure du tube, et on en ajoute d'autres peu à peu et en avançant vers la substance organique, jusqu'à ce que celle-ci commence à se décomposer ; ce dont on s'aperçoit au dégagement gazeux plus abondant à travers le condensateur de Liebig V, et à l'humidité qui se condense dans le tube coudé qui sert à mettre en communication le tube *o* avec le tube à combustion BB'. Ce moment arrivé, on joint l'aspirateur A*o"* au tube *o'*, et puis on ouvre le robinet R pour faire sortir l'eau jusqu'à ce que le niveau du liquide du flacon *xx* soit plus élevé de 5 centimètres que celui du liquide contenu dans le vase *zz* : on arrête alors l'écoulement, et on continue la combustion en ajoutant de nouveau charbon et en avançant toujours, mais en prenant le soin que la décomposition s'effectue avec lenteur et régularité : ce qui est facile à effectuer au moyen des écrans *u*, *u'*. Lorsque la combustion est terminée et que le tube BB' est couvert de charbon dans toute sa longueur, on ouvre les robinets *r* et *r'* pour qu'un courant d'oxygène sec et privé d'acide carbonique aille brûler complétement le résidu charbonneux qui se trouve dans la nacelle. Du

moment où l'on s'aperçoit que l'oxygène traverse le condensateur V sans diminuer de volume, on sépare l'aspirateur Ao″ du tube o′, et on continue encore pendant 8 à 10 minutes à faire passer de l'oxygène : après cela l'analyse est terminée. Il ne reste plus qu'à remplacer par un courant d'air celui d'oxygène, pour expulser ce dernier gaz de l'intérieur des appareils *o*, *o′*, V, et pour les peser dans les mêmes conditions où ils se trouvaient lorsqu'on les a pesés avant de commencer l'analyse.

Il est aisé de comprendre qu'en éloignant l'épurateur E, et en retirant du tube BB′ la nacelle et les tampons *h*, *h′*, *h″* (*fig.* 205), on pourra recommencer une nouvelle analyse, puisque l'oxyde de cuivre n'a pas besoin d'être renouvelé : tout au plus on sera obligé de changer quelque bouchon. Il est évident qu'une fois les appareils apprêtés, ce ne sera qu'après un grand nombre d'analyses qu'on trouvera nécessaire de les renouveler, et lorsque le tube à combustion est en verre vert de bonne qualité, il peut servir à dix ou douze analyses, et à un nombre encore plus considérable, s'il est en verre de Bohême. Nous verrons plus tard comment, lorsqu'il s'agira d'analyser une substance azotée, on n'aura à apporter aucun changement à l'ensemble de l'appareil tel que nous venons de le décrire.

747 *bis*. **Modification pratiquée par M. Cloez.** — Nous venons de voir que par les dispositions adoptées par M. Piria, le même tube de verre de Bohême peut servir à bon nombre d'analyses ; mais, ne fût-ce que par suite de la fragilité du tube, ce nombre doit nécessairement être limité : or M. Cloez est parvenu, en remplaçant le tube à combustion en verre, par un tube en fer, à le faire servir à un nombre illimité d'opérations, sans être obligé ni de le déplacer, ni de renouveler l'oxyde.

Le tube métallique de M. Cloez a $1^m,15$ de longueur et $0^m,02$ de diamètre. Au milieu du tube se trouve une colonne d'oxyde de cuivre de la longueur de $0^m,38$, et à chaque extrémité de cette colonne il y a une nacelle de cuivre munie d'un fil du même métal destiné à faciliter son extraction du tube. Celle qui est placée du côté de l'extrémité du tube par laquelle doivent sortir les produits de la combustion, a $0^m,14$ de longueur et doit être remplie d'oxyde de cuivre ; l'autre nacelle, qui a $0^m,20$ de longueur, renferme également de l'oxyde de cuivre, et est destinée à recevoir la substance à analyser. Ce tube doit dépasser de $0^m,15$ à $0^m,20$ au moins de chaque côté la grille à combustion pour éviter la carbonisation des bou-

chons. La figure 208 donnera une idée de la disposition de cet appareil.

Pour faire une analyse avec cet appareil, M. Cloez commence par chauffer fortement la partie du tube comprise entre C et E, et très-modérément la partie du tube où se trouve la nacelle F. Pendant ce temps, il pèse la substance à analyser, qu'il introduit



Fig. 208. — Disposition intérieure du tube métallique de M. Cloez pour les analyses organiques.

AB tube en fer de 1^m,15 de longueur et de 0^m,02 de diamètre intérieur
CD colonne d'oxyde de cuivre ayant une longueur de 0^m,38.
E nacelle de cuivre remplie d'oxyde de cuivre et dont la longueur est de 0^m,14.
e fil de cuivre attaché à la nacelle E, et s'insinuant dans le tube dessiccateur T.
F nacelle en cuivre de 0^m,20 de longueur, destinée à contenir le mélange d'oxyde de cuivre et de la substance à analyser.
f fil de cuivre attaché à la nacelle F.
T tube dessiccateur faisant partie de l'appareil collecteur des gaz et de l'eau.
o tube qui communiquera avec le gazomètre à oxygène.

promptement dans la nacelle F à l'aide d'une main de cuivre, en la mélangeant quelque peu avec l'oxyde chaud au moyen d'un fil métallique ; cela fait, il bouche le tube, qui par cela même communiquera, au besoin, avec le gazomètre ou avec la source quelconque d'oxygène, et puis il procède à la combustion d'après la méthode ordinaire.

Si, après chaque expérience, on fait passer un courant d'air ou d'oxygène sec à travers le tube chauffé au rouge, l'oxyde de cuivre qui se serait réduit pendant la combustion s'oxydera de nouveau, et le tube pourra ne jamais être déplacé, et le même oxyde de cuivre qui occupe le tiers de l'intérieur du tube pourra servir indéfiniment.

747 *ter*. **Substitution du gaz au charbon dans les analyses organiques.** — Nous avons supposé jusqu'à présent que les différents appareils que nous venons de décrire comme pouvant servir à l'analyse des substances organiques, sont chauffés au charbon ; mais dans tous les laboratoires où l'on dispose continuellement de gaz à éclairage sous une pression convenable, l'usage du charbon est presque complétement abandonné,

non-seulement pour les analyses organiques, mais pour toute

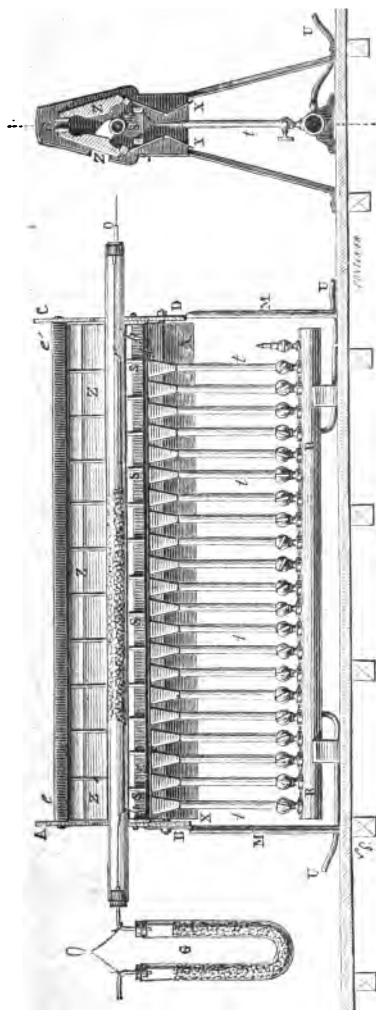


Fig. 208 *bis*. — Section verticale du fourneau à gaz dans le sens de la longueur. — Section verticale dans le sens de la largeur.

AB, CD joues.
ee' traverse supérieure reliant par en haut les deux joues.
hh' traverse inférieure reliant par en bas les deux joues.
S...S supports échancrés cloués sur la traverse *hh'*, et destinés à supporter le tube à combustion.
t...t tubes de cuivre à extrémité supérieure évasée, surmontant chacun un bec de gaz.
RR gros tube de cuivre adducteur du gaz et sur lequel sont implantés les becs.
U, U tubes en caoutchouc adaptés aux ajutages du tube RR.
Z, Z briques mobiles réfractaires s'appuyant par en bas à la traverse spéciale *ff'*, et par en haut à la traverse *ee'*. Elles sont destinées à concentrer la chaleur autour du tube à combustion, dès qu'elles sont toutes à leur place de chaque côté du tube.
ff' une des deux traverses spéciales sur lesquelles reposent les briques mobiles Z, Z.
M, M montants.
XX écran tournant sur des charnières, destiné à modérer le courant d'air.

sorte d'opérations où l'intervention de la chaleur est nécessaire.

Pour ne pas nous distraire de notre sujet principal, nous ne parlerons pas des différents appareils de chauffage à gaz, à l'aide desquels on peut aujourd'hui, dans les laboratoires de chimie, opérer les évaporations les plus lentes, et atteindre les températures les plus élevées ; nous nous bornerons à donner seulement une idée succincte du fourneau destiné aux analyses organiques.

Ce fourneau (*fig.* 208 *ter*) se compose de deux joues de forte tôle reliées ensemble par deux traverses horizontales placées dans le même plan vertical et séparées l'une de l'autre par un espace égal à peu près à la hauteur des joues : la traverse inférieure porte, comme les grilles ordinaires, de petits supports échancrés sur lesquels est placé le tube à combustion. Ce tube est chauffé par une série de vingt-quatre becs de gaz à éclairage surmontés de tubes de cuivre évasés à leur sommet, et percés de petits trous à leur partie inférieure : tous ces becs émergent d'un gros tube de cuivre horizontal muni de deux ajutages auxquels sont adaptés deux tubes en caoutchouc adducteurs du gaz. Pour que la chaleur soit concentrée autour du tube à combustion, celui-ci est recouvert de petites briques réfractaires mobiles obliquement disposées, reposant par leur partie inférieure sur deux traverses spéciales et s'appuyant, par leur partie supérieure, à la traverse qui relie les deux joues, et qui se trouve dans le même plan vertical du tube à combustion. Des écrans de tôle permettent de régler le courant d'air à volonté.

748. **Exemple des calculs nécessaires pour arriver à la connaissance de la composition centésimale de la substance analysée.** — Supposons que 0^gr^,500 de sucre de raisin cristallisé aient fourni 0^gr^,665 d'acide carbonique et 0^gr^,320 d'eau.

L'acide carbonique renferme 27,27 p. 100 de carbone.

L'eau renferme 11,11 p. 100 d'hydrogène.

Le carbone obtenu directement par l'analyse sera égal au produit de 27,27 par 0,665, c'est-à-dire 0^gr^,1813 :

$$27{,}27 \times 0{,}665 = 0{,}1813.$$

L'hydrogène sera égal au produit de 11,11 par 0,320 ou à 0,355.

$$11{,}11 \times 0{,}320 = 0{,}355.$$

Comme on a opéré sur 0gr,500 de matière, on n'a plus qu'à diviser chaque produit par 0,500. On a ainsi la quantité de carbone et d'hydrogène contenue dans 100 parties de la matière analysée.

$$\frac{1813}{0{,}500}=36{,}26 \text{ de carbone.}$$

$$\frac{355}{0{,}500}=7{,}10 \text{ d'hydrogène.}$$

D'après cette analyse, le sucre de raisin serait donc composé de la manière suivante :

Carbone..........................	36,36
Hydrogène........................	7,10
Oxygène..........................	56,64
	100,00

Cependant telle n'est pas précisément sa composition, car elle devrait être :

Carbone..........................	36,363
Hydrogène........................	7,077
Oxygène (par différence)............	56,560
	100,000

Cette différence tient à ce que, malgré tous les soins, l'hydrogène que l'on obtient par les procédés ordinaires est toujours un peu en excès, et le carbone est toujours un peu au-dessous de la réalité. On ne peut éviter cette erreur, car il est difficile d'empêcher que l'oxyde de cuivre n'absorbe un peu d'humidité pendant qu'on fait le mélange, comme on évite rarement qu'une faible quantité d'acide carbonique n'échappe à la potasse. Mais ces erreurs presque inévitables sont si faibles, qu'elles n'affectent point d'une manière sensible les conséquences que l'on tirera de l'analyse. Au surplus, toutes ces causes d'erreurs sont singulièrement réduites, sinon anéanties, lorsqu'on suit la méthode analytique de M. Piria.

749. **Dosage de l'azote à l'état de gaz.** — Nous avons déjà dit que l'on dose l'azote des substances organiques, tantôt à son état normal, tantôt sous la forme d'ammoniaque. Le premier procédé est d'un emploi plus général, car il est applicable à toute matière azotée; le second ne peut servir que pour les matières qui ne contiennent ni acide azotique, ni acide azoteux.

Quel que soit le procédé que l'on suivra, la détermination de l'azote sera toujours indépendante de celle des autres éléments. Il est bon de remarquer que l'analyse élémentaire d'une substance azotée ne diffère aucunement, sous le rapport du dosage du carbone et de l'hydrogène, de l'analyse d'une substance non azotée, à cela près que le tube à combustion doit, dans le premier cas, avoir une longueur de 75 à 80 centimètres ; le premier tiers, à partir de l'extrémité ouverte, doit contenir de la planure de cuivre, dont nous connaissons le rôle [1].

Quand on analyse une substance organique azotée par le procédé de M. Piria, il n'est pas indispensable de faire intervenir le cuivre, car la substance organique ne se trouvant pas en contact avec l'oxyde de ce métal, son azote se dégage en grande partie à l'état d'ammoniaque, que l'oxyde de cuivre décomposera en eau et en azote. Cependant, pour prévenir la formation de la moindre quantité de bioxyde d'azote, ce qui pourrait avoir lieu si l'azote se trouvait à l'état d'acide nitrique dans la substance organique, on remplit avec de la poudre de cuivre la nacelle où l'on a déjà introduit la substance qui doit être analysée. On se procure la poudre de cuivre, en réduisant, au moyen de l'hydrogène, de l'oxyde de cuivre pulvérulent.

Deux procédés peuvent être suivis pour doser l'azote à l'état de gaz : nous commencerons par examiner le plus simple.

Sans vide. On choisit un tube de verre peu fusible, d'environ un mètre de longueur et de 15 millimètres de diamètre ; on y introduit assez de bicarbonate de soude pour en remplir les $\frac{3}{10}$; à ce sel on fait succéder une colonne de 5 à 6 centimètres de bioxyde de cuivre, qui sera suivie par le mélange d'oxyde et de matière azotée, dont le volume formera une colonne de 20 centimètres environ ; enfin, on remplit le tube, jusqu'à 4 ou 5 centimètres de l'ouverture, avec de la planure de cuivre oxydée, et puis réduite par l'hydrogène : on le ferme avec un bouchon en liége portant dans son axe un tube courbé à angle droit et dont l'extrémité est assez arrondie pour rendre facile la sortie des gaz. Le tube à combustion est ensuite introduit dans une enveloppe de cuivre gratté (enveloppe qui ne doit pas abriter la partie où se trouve le bicarbonate de soude), puis il est placé sur une longue grille en fer, où, plus tard, il sera entouré de

[1] On se sert ordinairement de planure de cuivre qui a été d'abord grillée, puis réduite par l'hydrogène.

charbons incandescents. L'extrémité recourbée du tube doit s'engager dans une petite cuve à mercure, sur laquelle on disposera plus tard une éprouvette destinée à recueillir les gaz qui se dégageront pendant la combustion.

La figure 208 représente l'appareil tout monté.

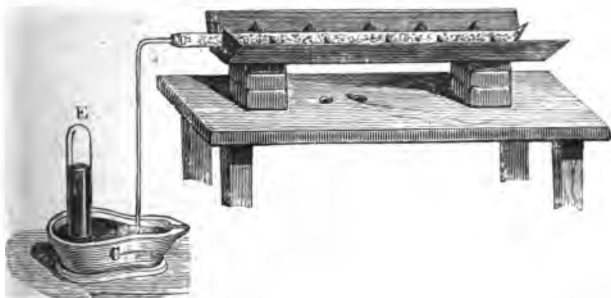


Fig. 208. — Appareil pour le dosage de l'azote sans vide.

Avant de décrire la manière de faire marcher la combustion et les phénomènes auxquels elle donne lieu, remarquons que, pendant l'introduction des matières dans le tube, il est inutile de prendre des soins pour éviter l'humidité. Pourvu que la matière organique soit convenablement desséchée avant de la peser, peu importe ce qu'elle deviendra après. En revanche, toutes les précautions doivent être prises pour que l'azote de l'air contenu dans le tube soit entièrement expulsé avant que la combustion de la matière organique commence. C'est pourquoi, ainsi que nous le verrons dans peu, on fait intervenir le bicarbonate de soude.

Au commencement de l'analyse, on chauffe graduellement et successivement la portion du tube où se trouve le bicarbonate de soude ; à cet effet, on met quelques charbons à une petite distance de l'oxyde de cuivre, et on en ajoute peu à peu, jusqu'à ce que les deux tiers du sel soient décomposés. Les quelques litres d'acide carbonique qui se dégagent et qui s'échappent à travers le mercure de la cuve (l'éprouvette n'étant pas encore placée dans ce moment) suffisent pour expulser tout l'air. On reconnaît d'ailleurs si l'expulsion est complète, en recevant quelques bulles de gaz dans un petit tube rempli de solution de potasse : si le gaz n'est plus que de l'acide carbonique, s'il ne con-

tient plus d'air, il doit être absorbé complétement. Dès que cette épreuve est rassurante, on dispose sur la cuve C l'éprouvette E, dont les deux tiers renferment du mercure, et l'autre tiers de la dissolution concentrée de potasse; on met quelques charbons rouges au commencement du tube, et l'on procède comme pour une analyse ordinaire. De cette manière, tout le cuivre est porté au rouge avant que la matière organique se décompose : lorsque la combustion de cette dernière commence, les gaz qui en proviennent passent sur le cuivre incandescent; l'un d'eux, le bioxyde d'azote, se décompose en oxygène, qui se fixe sur le métal, et en azote, qui passe dans l'éprouvette avec l'acide carbonique et la vapeur d'eau : cette dernière se condense, l'acide carbonique est absorbé par le liquide alcalin, et l'azote reste à son état normal.

Lorsque la combustion de la matière organique est terminée, on chauffe ce qui reste du bicarbonate de soude : un nouveau dégagement d'acide carbonique se manifeste, il entraîne le mélange gazeux dont le tube est rempli, et joue le même rôle que l'oxygène du chlorate de potasse dans l'analyse ordinaire. Il est inutile de dire que toute cette dernière portion d'acide carbonique est absorbée par la dissolution alcaline. Le dégagement terminé, on transporte l'éprouvette dans une terrine d'eau et l'on fait passer l'azote dans un tube gradué pour en connaître le volume, en tenant compte de la température, de la pression atmosphérique et de la tension de la vapeur aqueuse. Enfin, après la lecture, on essaie si, en introduisant dans le tube un peu d'air, il ne se forme pas de vapeurs rutilantes : s'il s'en forme, l'analyse est manquée, parce que tout le bioxyde d'azote n'a pas été décomposé par le cuivre.

b. Avec le concours du vide. La disposition du tube est la même que celle que nous venons de décrire, à cela près qu'au lieu de lui adapter un tube courbé à deux branches, on lui en adapte un droit, mais bifurqué, ainsi que l'indique la figure 209.

Avant de commencer la combustion, on fait fonctionner la pompe pour obtenir le vide dans l'intérieur de l'appareil; néanmoins, pour le priver complétement d'air, on chauffe au moyen de quelques charbons rouges l'extrémité du tube à combustion, afin de décomposer un peu de bicarbonate de soude et de dégager de l'acide carbonique qui déprimera immédiatement le mercure que la pression atmosphérique avait élevé dans le tube S. On fait de nouveau fonctionner la pompe une ou deux fois, jus-

qu'à ce que le gaz qui se dégage soit absorbé entièrement par la dissolution de potasse de l'éprouvette E.

On n'a plus qu'à séparer la pompe du reste de l'appareil, en dirigeant le dard du chalumeau dans le point étranglé *n* du tube

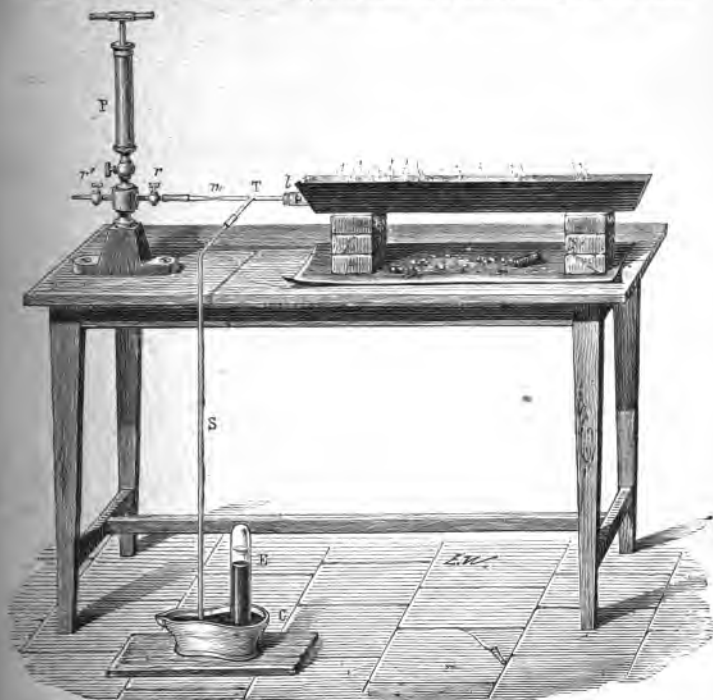


Fig. 209. — Appareil pour le dosage de l'azote à l'état de gaz au moyen du vide.

P pompe à main.
r, r' robinets.
T tube bifurqué.
n partie étranglée du tube bifurqué.
t tube renfermant la substance à brûler.
S tube abducteur de l'azote.
E éprouvette contenant une dissolution concentrée de potasse.
C cuve à mercure.

bifurqué T, pour que la combustion puisse être commencée d'après les mêmes règles que nous avons précédemment expliquées.

On pourrait simplifier l'appareil, en faisant communiquer directement la pompe, d'une part avec le tube à combustion, et d'autre part avec la cuve à mercure, de façon que la pompe elle-même fît partie et ne fût qu'une continuation du tube abducteur; mais, dans ce cas, il faudrait être parfaitement sûr de la construction de la pompe, et que cet instrument tînt le vide pendant tout le temps de l'expérience.

750. **Calcul pour déterminer la quantité centésimale de l'azote d'une substance organique, d'après les données de l'analyse.** — Voici un exemple de la manière dont on parvient à la connaissance du poids de l'azote obtenu directement par l'analyse. $0^{gr},2305$ de matière azotée ont donné 12^{cc} d'azote humide, mesuré à $15°$ du thermomètre centésimal, et sous la pression barométrique de $0^{m},760$.

$$0,001256 \cdot V \cdot \frac{1}{1+0,00367 \times t} \cdot \frac{H-f}{0^{m},760} = 0^{gr},0141.$$ [1]

$(0^{gr},001256)$ = poids d'un centimètre cube d'azote.

V = volume apparent de l'azote obtenu par l'analyse.

$(0,00367)$ = coefficient de dilatation de l'azote, pour chaque degré centigrade.

t = température du gaz au moment où on l'a mesuré.

H = hauteur de la colonne barométrique à ce même moment.

[1] Voici une table de la valeur de f, d'après M. Regnault, ainsi que les valeurs du dénominateur $0^{m},760\ (1+0,00367 \times t) = d$ pour les températures comprises entre 0° et 30°.

Température = t	d	f	Température = t	d	f
0°	760,0	4,6	16°	804,6	13,5
1°	762,8	4,9	17°	807,4	14,4
2°	765,6	5,3	18°	810,2	15,3
3°	768,4	5,7	19°	813,0	16,3
4°	771,2	6,1	20°	815,8	17,4
5°	773,9	6,5	21°	818,6	18,5
6°	776,7	7,0	22°	821,4	19,7
7°	779,5	7,5	23°	824,1	20,9
8°	782,3	8,0	24°	826,9	22,2
9°	785,1	8,6	25°	829,7	23,6
10°	787,9	9,2	26°	832,5	25,0
11°	790,7	9,8	27°	835,3	26,5
12°	793,5	10,5	28°	838,1	28,1
13°	796,3	11,2	29°	840,9	29,8
14°	799,1	11,9	30°	843,7	31,5
15°	801,8	12,7			

f = force élastique de la vapeur d'eau à 15°.
(0m,760) = hauteur normale du baromètre.
(0gr,0141) = poids réel de l'azote fourni par l'expérience.

Enfin, le poids de l'azote, divisé par le poids de la matière analysée, donne la quantité pondérale de ce gaz contenue dans 100 parties de la matière elle-même.

$$\frac{0^{gr},0141}{0^{gr},2305} = 6,16.$$

751. **Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.** — La détermination de l'azote, sous forme d'ammoniaque, est plus simple et plus expéditive; on doit ce procédé à MM. Will et Warrentrapp. Il a été simplifié ultérieurement par M. Bineau, et encore plus tard par M. Péligot. Nous le décrirons tel qu'il est pratiqué par ce dernier chimiste.

Disons d'abord d'une manière générale en quoi il consiste. On chauffe au rouge sombre, dans un tube à combustion, la matière azotée mêlée à de la *chaux sodique* [1] : l'azote se transforme en ammoniaque qui est absorbée par de l'acide sulfurique titré : la portion de cet acide qui reste libre indique la quantité d'ammoniaque produite, et partant la proportion d'azote contenue dans la matière. Le balayage du tube à combustion se fait par l'hydrogène : ce gaz est dégagé par de l'acide oxalique décomposé sous la double influence de la chaleur et des alcalis.

Voici comment on opère : au fond d'un tube de verre peu fusible, d'un demi-mètre de longueur tout au plus, on met environ un gramme d'acide oxalique : on introduit ensuite assez de chaux sodique pour former une colonne de 3 à 4 centimètres, puis le mélange formé de la matière azotée et de cette même chaux : le reste du tube est rempli avec de la chaux sodique seule, jusqu'à 3 à 4 centimètres de l'extrémité. Pour éviter la projection d'un peu d'alcali dans l'appareil qui doit fermer le tube, on termine le remplissage avec de l'asbeste.

L'appareil par où doivent passer les gaz, à leur sortie du tube, consiste en un *condensateur* à trois boules représenté par la figure 210.

Dans cet appareil il doit y avoir assez d'acide sulfurique pour

[1] On prépare la *chaux sodique* ou *sodée*, en éteignant deux parties de chaux vive avec de l'eau qui tiendra en dissolution une partie de soude caustique : ce mélange est ensuite calciné dans un creuset de terre, puis conservé dans des flacons hermétiquement fermés.

saturer 0gr,2125 d'ammoniaque, quantité qui correspond à 0gr,175 d'azote. En d'autres termes, la quantité d'acide sulfurique réel (SO^3,HO), que doit contenir le condensateur, sera

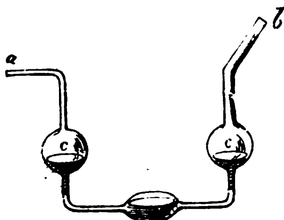


Fig. 210. — Tube condensateur pour le dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque.

a extrémité qui, engagée dans un bouchon de liége, fermera le tube à combustion.
b extrémité plus large par laquelle on introduit le liquide
c,c boules assez spacieusespour que chacune puisse contenir tout le liquide du condensateur.

égale à 0gr,6125. La combustion est conduite de la même manière que dans une analyse ordinaire.

Il nous reste à apprendre comment on prépare l'acide sulfurique titré, et comment on détermine la portion de cet acide restée libre après la combustion.

On ajoute à 61gr,250 d'acide sulfurique très-concentré assez d'eau pour former un volume d'un litre. 10cc de cette liqueur contiennent donc 0gr,6125 d'acide réel. On n'a qu'à prendre, avec une pipette graduée, cette quantité de liquide, et l'introduire dans le condensateur par l'extrémité *b* ; on ajoute ensuite un peu d'eau distillée, soit pour laver la pipette, soit pour augmenter la masse du liquide, afin que les gaz qui doivent le traverser aient à surmonter une certaine pression.

On reconnaît la proportion d'acide sulfurique qui reste libre, au moyen du *saccharate de chaux* [1], en opérant à peu près comme pour un essai alcalimétrique.

A cet effet, on commence par déterminer, à l'aide d'une *burette*, le volume de saccharate de chaux nécessaire pour saturer 10cc d'acide sulfurique titré (= 0gr,6125 SO^3,HO). On reconnaît la saturation au changement de couleur qu'éprouve l'acide

[1] On prépare le *saccharate de chaux*, en mettant de la chaux éteinte en contact avec une dissolution de sucre de canne : après quelques heures, on jette le mélange sur un filtre. La liqueur qui passe limpide et incolore est une dissolution de saccharate de chaux, que l'on conservera à l'abri du contact de l'air.

préalablement rougi par la teinture de tournesol. Dès que cette détermination est effectuée, on n'a qu'à saturer par le même réactif, et avec les mêmes précautions, l'acide qui s'est trouvé dans le condensateur pendant l'analyse. Dans ce dernier cas, le volume du saccharate de chaux employé doit être moindre que le volume nécessaire pour saturer tout l'acide dans l'essai préalable.

La différence qui existe entre les deux déterminations sert à faire connaître la quantité d'ammoniaque, et par conséquent la quantité d'azote contenue dans la matière analysée.

Supposons que les 10cc d'acide sulfurique titré aient exigé, pour se neutraliser, 40 divisions de saccharate de chaux, et que la même quantité d'acide qui a servi à l'analyse en ait exigé 10; il est évident que les $\frac{3}{4}$ de ce dernier acide ont été saturés par l'ammoniaque provenant de la matière azotée ; par conséquent, l'azote de cette matière a dû être égal à trois fois le quotient de 0,175 divisé par 4.

Prouvons-le par un exemple.

Matière azotée soumise à la combustion.........	=	0gr,541
Saccharate de chaux employé pour saturer l'acide sulfurique du *condensateur*....................	=	15 divisions.
Saccharate de chaux employé pour saturer 10cc d'acide sulfurique titré......................	=	39 divisions.

La différence entre les deux volumes de saccharate est de 24 divisions; mais ces 24 divisions seront à l'azote qui s'est dégagé sous forme d'ammoniaque, pendant l'analyse, comme les 39 divisions sont à l'azote (0gr,175) équivalant à l'acide contenu dans les 10cc de liqueur titrée :

ainsi $$24 : 39 :: x : 0,175 ;$$

d'où $$x = \frac{0,175 \,.\, 24}{39} = 0176.$$

Il ne reste plus qu'à diviser 1076 par le poids de la matière analysée, pour connaître la proportion d'azote que cette même matière renferme.

Par conséquent : $$\frac{1076}{0,541} = 16,20.$$

Tout ce que nous avons dit relativement à l'analyse élémen-

taire organique se rapporte aux cas les plus simples. On a toujours supposé les matières à l'état solide et ne contenant que les 4 éléments principaux : hydrogène, carbone, azote, oxygène. Mais il est évident que, si la matière n'est pas solide, ou bien si elle renferme d'autres éléments, tels que soufre, chlore, phosphore, etc., etc., il est évident, disons-nous, qu'il faudra, selon les circonstances, modifier la manière d'opérer. Il n'entre pas dans le plan de ces leçons de faire voir toutes les modifications qu'il est possible d'apporter au procédé général : c'est aux traités complets de chimie à instruire à cet égard.

Cependant, nous dirons un mot sur la manière dont on arrive à la formule chimique, par la connaissance de la composition centésimale.

752. **Détermination de la formule.** — Nous savons comment on détermine le *rapport atomique* des éléments d'un corps dont la composition centésimale est connue. C'est la même marche que pour les composés de la chimie minérale. En effet, si l'on divise chaque élément par son équivalent, les quotients seront entre eux comme les nombres d'équivalents simples qui existent dans la substance analysée. Pour plus de simplicité, prenons comme exemple l'analyse du sucre de raisin, et opérons ainsi que nous venons de le dire. Nous aurons :

pour le carbone $\frac{36,26}{75,00} = 0,4834$;

pour l'hydrogène $\frac{7,10}{12,50} = 0,5680$;

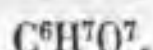
pour l'oxygène $\frac{56,64}{100,00} = 0,5664$.

Cette opération nous apprend déjà que le sucre de raisin renferme un nombre égal d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène, et un nombre moindre d'équivalents de carbone. Mais quel sera ce nombre ? Nous ne pouvons pas supposer que ceux de l'hydrogène et de l'oxygène soient = 1, car celui du carbone serait représenté par une fraction.

$$\frac{0,4834}{0,5664} = 0,853.$$

Pour avoir des nombres entiers, il faudrait multiplier le nom-

bre fractionnaire du carbone par 7; on aurait alors la formule suivante :



$C^6H^7O^7$.

Mais une formule fixée de cette manière serait arbitraire, car le multiplicateur pourrait être aussi bien 7 que 14, que 21, etc., etc. Au surplus, la formule du sucre de raisin, qui est consignée dans les ouvrages, est représentée tantôt par $C^{12}H^{14}O^{14}$, tantôt par $C^{24}H^{28}O^{28}$. Néanmoins, l'une et l'autre a été fixée par des expériences.

Les formules arbitraires ne sont reçues en chimie organique que lorsque les substances qu'elles représentent ne contractent aucune combinaison avec des corps à équivalent connu, ou bien, lorsque les métamorphoses de ces substances échappent à la discussion. Dans le cas contraire, il faut toujours avoir un motif sérieux pour fixer une formule. Ainsi, s'agit-il d'une substance acide, on la combinera avec une base connue; s'agit-il d'une substance alcaline, on la combinera avec un acide également connu. L'analyse des deux nouveaux sels révélera sinon la véritable formule, du moins une formule étayée d'une règle.

Au reste, les discordances se présentent rarement lorsqu'il s'agit de corps à réaction tranchée, et dont on peut analyser comparativement plusieurs de leurs combinaisons. Il y a bien peu de chimistes qui ne s'accordent pas sur la formule de l'acide acétique $C^4H^4O^4$, car la quantité pondérale qui y correspond sature un équivalent de potasse KO, ou de soude NaO, ou d'oxyde d'argent AgO, etc., etc. L'acide, en se salifiant, abandonne, il est vrai, les éléments d'un équivalent d'eau, mais en cela il ne diffère aucunement de l'acide sulfurique ou de tout autre acide minéral. Au surplus, il existe des acides organiques polybasiques qui se neutralisent d'après les mêmes lois que les acides polybasiques (acides phosphorique, arsénique, etc., etc.), dont s'occupe la chimie minérale. Quand il s'agit de substances indifférentes ou de substances dont le rôle chimique n'est pas bien tranché, les dissidences commencent; mais encore une fois, rien n'est arbitraire.

Le sucre de raisin va nous servir d'exemple. M. Péligot est parvenu à combiner cette substance avec plusieurs corps dont l'équivalent est connu : de l'analyse de ces combinaisons, il a cru pouvoir conclure que le sucre de raisin cristallisé (glucose) devrait être représenté par $C^{24}H^{28}O^{28}$: d'autres chimistes ont in-

terprété autrement la constitution de ces mêmes combinaisons, et ils ont préféré maintenir la formule $C^{12}H^{14}O^{14}$. Les deux opinions, remarquons-le bien, n'ont pas moins l'expérience pour point de départ et ne divergent que par l'interprétation.

On détermine souvent la formule de certains produits fixes et ne pouvant contracter aucune combinaison définie, lorsque, par une réaction très simple, ils proviennent de corps à équivalent connu, et se transforment en d'autres corps à équivalent également connu, et par suite de réactions non compliquées.

Supposons, par exemple, qu'un acide perde, par l'action combinée de la chaleur et d'un excès d'alcali, les éléments d'un équivalent d'acide carbonique, et qu'il passe à l'état d'un corps fixe neutre ne pouvant se combiner avec aucun autre corps, mais pouvant, par l'ébullition prolongée avec de l'eau de baryte, absorber les éléments d'une molécule d'eau et se transformer en un nouvel acide : il est évident que de la formule des deux acides, on pourra déduire celle de la substance neutre.

753. **Détermination de la formule par la connaissance de la densité de vapeur.** — Lorsque la substance neutre est volatile, il suffit de déterminer la densité de sa vapeur pour arriver à la connaissance de son équivalent, ou, ce qui revient au même, de sa formule. On a observé que presque tous les équivalents bien connus des corps volatils correspondent à 2 ou à 4 volumes de vapeur : par conséquent, lorsqu'une substance neutre sera susceptible de se réduire en vapeur sans s'altérer, il suffira de prendre pour équivalent de cette substance le nombre qui correspond à 2 ou à 4 volumes.

Un exemple ne sera pas inutile. Soit C^2H^2O la formule brute donnée par l'analyse d'un corps inconnu neutre, mais volatil. La somme des densités de ces trois éléments, considérés à l'état de vapeur, sera 3,073, car

2 vol.	de vapeur de carbone	pèsent	$2 \times 0,846 =$	1,692
4	id. d'hydrogène	id.	$4 \times 0,069 =$	0,276
1	id. d'oxygène	id.	$1 \times 1,105 =$	1,105
				3,073

Supposons maintenant que la densité de la vapeur de cette substance, déterminée par les procédés que la physique enseigne, soit $= 4,609$; ce nombre multiplié par 4 deviendra $= 18,436$, dans lequel se trouve compris 6 fois le nombre 3,073 ; donc il

faudrait multiplier par 6 la formule brute C^2H^2O, et on aura ainsi $C^{12}H^{12}O^6$.

754. **Remarque de M. Her. Kopp sur la densité des vapeurs.** — Lorsqu'on rapporte le poids atomique d'une substance à l'oxygène = 8, et qu'on considère la densité de l'air = 1, on trouve que le quotient du poids atomique par la densité est égal à un des nombres suivants :

28,88	qui correspond à une condensation en		4	volumes.
14,44	id.	id.	2	id.
7,22	id.	id.	1	id.

Ces nombres représentent ce que l'on peut appeler les *quotients normaux*.

Si la densité de vapeur d'une substance a été déterminée approximativement, le quotient du poids atomique par cette densité est un nombre très-voisin de l'un des *quotients normaux*. Cette opération indique immédiatement le mode de condensation de la vapeur. Réciproquement, il est toujours facile de calculer la densité de vapeur théorique d'une substance, en divisant son poids atomique par l'un ou l'autre des quotients normaux. Pour l'immense majorité des composés organiques, on trouve la densité de vapeur théorique en divisant le poids atomique par le nombre 28,88.

Exemple :

Le poids atomique de l'*éther acétique* ($C^8H^8O^4$) = 88.

La densité de la vapeur de ce composé est... = 3,112.

Or, $\frac{88}{3,112} = 28,2$ au lieu de 28,88, condensation de 4 vol.

On sait que l'atome de l'éther acétique correspond à 4 volumes.

Le *chlorure de titane* ($TiCl^2$) a pour poids atomique 96 et pour densité de vapeur 6,8.

Or, $\frac{96}{6,8} = 14,12$ au lieu de 14,44, condensation de 2 volumes ; mais l'atome de ce composé correspond à 2 volumes.

Cette manière de calculer les densités de vapeur offre, selon M. Kopp, plusieurs avantages. Elle n'exige en aucune manière la connaissance des densités de vapeur des éléments qui composent la substance. La formule d'une combinaison n'est prise en considération qu'autant qu'elle sert à fixer et à calculer son

équivalent : celui-ci étant connu, peu importent la nature et le nombre des éléments que renferme la combinaison. La densité de vapeur pourra être calculée indépendamment de ces données.

En général, les densités de vapeur des substances qui ont le même équivalent sont égales, ou se trouvent entre elles dans des rapports très-simples : il paraît donc rationnel de ne considérer que l'équivalent dans le calcul des densités de vapeur.

RÉSUMÉ.

744. Plusieurs inconvénients sont inhérents au procédé ordinaire d'analyse organique. 1° L'oxygène qui doit achever la combustion se dégageant irrégulièrement du chlorate de potasse, donne lieu à des refoulements qui peuvent faire manquer l'analyse ; 2° il se forme inévitablement du chlorure de cuivre qui peut fausser le dosage de l'hydrogène ; 3° l'oxyde de cuivre devient alcalin et ne peut servir directement à des analyses ultérieures ; 4° de l'acide carbonique se loge dans le bouchon au détriment du dosage du carbone.

745 à 747. M. Piria évite ces inconvénients en faisant arriver dans le tube à combustion de l'oxygène pur et sec provenant d'un gazomètre, et en diminuant la pression intérieure de l'appareil au moyen d'un aspirateur.

747 *bis* et 747 *ter*. M. Cloez remplace les tubes de verre par un tube en fer, qui une fois en place peut servir à un nombre indéfini d'analyses. Dans tous les laboratoires où l'on dispose de gaz à éclairage, on a renoncé presque complétement à l'usage du charbon.

748. On détermine la composition centésimale d'une substance organique en divisant par le poids de la portion qu'on a soumise à l'analyse le produit de 27,27 par le poids de l'acide carbonique, et le produit de 11,11 par le poids de l'eau que l'analyse a donnée. L'oxygène étant dosé par différence, on connaîtra les proportions du carbone et de l'hydrogène contenues dans la substance analysée.

749 à 751. On dose l'azote d'une substance organique à l'état de gaz, ou à l'état d'ammoniaque. Dans le premier cas, on brûle la substance avec de l'oxyde de cuivre, et on décompose le deutoxyde d'azote qui peut se former, en introduisant dans le tube à combustion des planures de cuivre. Dans le second cas, on chauffe la substance avec de la *chaux sodée*, on reçoit l'ammoniaque, qui se formera, dans de l'acide titré, dont la portion saturée sera ensuite déterminée par du saccharate de chaux.

752 à 754. On transforme en rapports atomiques, les rapports centésimaux qui expriment la composition d'une substance, en divisant ces derniers par l'équivalent des éléments qu'ils représentent. Quant à la détermination de la formule, on la déduit des combinaisons que la substance inconnue contracte avec d'autres corps à formule ou à équivalent connus. S'il n'existe pas de pareilles combinaisons, on peut découvrir la formule par la discussion des métamorphoses de la substance même.

Dans le cas où celle-ci serait volatile, la détermination de la densité de sa vapeur peut servir à fixer la formule recherchée.

LIe LEÇON

MATIÈRES PROTÉIQUES. — PRINCIPE AMYLACÉ.

SOMMAIRE. — 755. Méthode que l'on suivra pour étudier la chimie organique. — 756. PRINCIPES PROTÉIQUES. Leur extraction de la graine du blé. — 757. Réactions caractéristiques des substances protéiques. — 758. *Protéine*, produit de l'action des alcalis sur les substances protéiques ; ses propriétés. — 759. La *glutine* n'est probablement pas une espèce. — 760. *Amandine* et *légumine*, substances presque identiques; leur préparation. — PRINCIPE AMYLACÉ. — 761. *Amidon ;* sa préparation : (*a*) par la malaxation de la pâte de farine ; (*b*) par la macération de la farine ou des graines des céréales. — 762. *Fécule ;* sa préparation. — 763. Propriétés et caractères du principe amylacé : (*a*) forme et structure ; (*b*) degrés d'hydratation ; (*c*) action de l'eau à chaud et à froid ; (*d*) action de la chaleur ; (*e*) action de la lumière polarisée ; (*f*) action de l'iode. *Iodure d'amidon ;* ses propriétés : (*g*) action des acides, 1° étendus d'eau ; 2° non étendus d'eau, mais hydratés ; (*h*) action des alcalis ; (*i*) action des substances protéiques ; (*k*) action spéciale de l'acide azotique.— VARIÉTÉS DU PRINCIPE AMYLACÉ. — 764. *Inuline.* — 765. *Lichénine.* — 766. *Diastase ;* son état naturel, son extraction. — 767. Propriétés de la diastase. — 768. *Dextrine ;* sa préparation sous la forme de sirop et sous la forme pulvérulente. — 769. Propriétés de la dextrine. — 770. Usages de la dextrine. — RÉSUMÉ.

755. **Méthode que l'on suivra pour étudier la chimie organique.** — La méthode la plus suivie pour l'étude des corps, dont s'occupe la chimie organique, consiste à examiner les principes immédiats des êtres organisés, en les divisant en principes neutres, acides et basiques ; mais cette méthode fait perdre de vue l'être organisé lui-même. Nous croyons pouvoir éviter cet inconvénient par l'examen successif des principes immédiats qui dominent dans les êtres considérés à l'état rudimentaire et à l'état adulte. De cette manière, nous serons à même de faire des rapprochements et de saisir des rapports qui, autrement, auraient pu nous échapper.

La graine représente la plante à l'état rudimentaire. Voyons de quels principes elle est formée.

On trouve dans toutes les graines quatre principes : le *principe protéique* ou *albuminoïde*, le *principe amylacé*, le *principe gras*, et le *tissu cellulaire*, que nous considérerons pour le moment, comme le réceptacle commun de tous les autres principes immédiats, et que nous retrouverons plus tard en étudiant la

plante adulte. Elles peuvent, de plus, renfermer exceptionnellement des substances dont la présence ne constitue pas un fait général et constant.

Nous commencerons par étudier les matières protéiques, nous passerons ensuite aux matières amylacées ou féculentes, et nous examinerons en même temps les *sucres*, qu'il est impossible de séparer des matières amylacées ; il ne restera plus qu'à examiner les corps gras. Nous passerons ensuite aux principes immédiats dominants dans les plantes adultes, et nous chercherons à séparer ceux qui concourent à la formation du *ligneux*, de ceux qui ne sont que les produits de ses fonctions. Nous examinerons le tissu ligneux, les *gommes*, les *essences*, les *résines*, les *matières tinctoriales*, les *acides* et les *alcaloïdes*. De cette manière, nous suivrons le végétal depuis sa naissance jusqu'à son développement complet.

Cette méthode nous guidera dans l'étude de la chimie animale. Nous commencerons, par l'examen chimique de l'*œuf*, et nous finirons par celui de l'*animal adulte*.

756. **Principes protéiques : leur extraction de la graine du blé.** — Pour nous faire une idée des *principes protéiques*, cherchons-les dans la graine du froment, qui en est la plus riche.

Soumettons à un filet d'eau une pâte assez consistante préparée avec de la farine de blé, et pétrissons-la continuellement ; tout l'amidon sera entraîné par l'eau, et il nous restera dans les mains une matière plastique grisâtre ayant une odeur particulière. Cette matière, exposée à 200°, se gonfle et se boursoufle ; à une température plus élevée, elle se décompose, en répandant l'odeur des matières animales qui brûlent ; elle n'est soluble entièrement que dans l'acide acétique ; elle est connue sous le nom de *gluten*, et n'est autre chose qu'un assemblage de différentes matières albuminoïdes.

Dans l'eau qui a entraîné l'amidon on trouve aussi une autre matière albuminoïde, qu'on peut se procurer avec plus de facilité, en faisant digérer successivement plusieurs portions de farine dans la même eau : alors le liquide tient en dissolution une substance qui se coagule par la chaleur et qui possède presque toutes les propriétés de l'abumine du *blanc d'œuf*[1].

[1] L'albumine est très-répandue dans le règne végétal, et on en trouve, en dehors de la graine, dans presque tous les organes des plantes. Pour donner un exemple : d'après Clarke, le jus du fruit du *gombut* (*hibiscus esculentus*) contient une telle quantité d'albumine, qu'à la Dominique on l'emploie, au lieu de blanc d'œuf, pour clarifier le jus de la canne à sucre.

Le gluten, qui est un mélange, soumis à l'action réitérée de l'alcool bouillant, lui abandonne plusieurs substances, et ce qui en reste a la composition et les propriétés de la *fibre animale*.

L'alcool, en se refroidissant, laisse déposer une matière blanchâtre qui a les caractères de la *caséine* (un des principes immédiats du lait) ; il retiendra en dissolution une dernière substance, la *glutine*, qui, séparée de la *graisse* dont elle est toujours accompagnée, a un aspect pultacé et présente la même composition que l'albumine.

En définitive, les matières azotées ou protéiques, que l'on trouve dans le blé, sont : la *fibrine*, l'*albumine*, la *caséine* et la *glutine*. Les deux premières substances sont semblables à la fibrine et à l'albumine animales ; la troisième ne diffère aucunement de la caséine du lait ; la dernière paraît être une modification de l'albumine.

A cette liste, on pourrait ajouter d'autres substances protéiques, telles que l'*amandine* et la *légumine* ; la première tirée principalement de l'amande de toutes les *rosacées*, la seconde de la graine des pois et des haricots.

L'étude approfondie de chacune de ces matières ne nous offrirait aucun intérêt pour le moment. D'ailleurs, la fibrine, l'albumine et la caséine, qui forment les parties essentielles des animaux, seront étudiées par nous dans une meilleure occasion. Nous dirons seulement quelques mots sur la glutine, la légumine et l'amandine, substances qu'on ne rencontre que dans les végétaux. Mais, avant tout, il faut bien préciser les caractères de famille qui réunissent en un seul faisceau toutes les substances que l'on est convenu d'appeler protéiques ou albuminoïdes.

Voici leur composition :

COMPOSITION DES PRINCIPALES MATIÈRES PROTÉIQUES DE L'ORGANISATION.

	FIBRINE des deux règnes.	CASÉINE des deux règnes.	ALBUMINE des deux règnes.	GLUTINE.	LÉGUMINE.	AMANDINE.
Carbone...	52,75	53,56	53,47	53,05	50,75	50,90
Hydrogène.	6,99	7,10	7,17	7,17	6,73	6,50
Azote.....	16,57	15,87	15,72	15,94	18,49	18,50
Oxygène...	23,69	23,47	23,64	23,84	24,03	24,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

757. **Réactions caractéristiques des substances protéiques.** — Tous ces corps dont plusieurs se ressemblent par leur composition, présentent trois réactions caractéristiques :

Première réaction. Ils se colorent en rouge lorsqu'on les met en contact avec un mélange d'azotate et d'azotite de mercure [1]. On sait que l'acide azotique les colore en jaune : aussi n'existe-t-il pas de matière organisée azotée qui ne jaunisse, sinon dans toute sa surface, au moins dans quelques points, quand on la touche avec cet acide.

Deuxième réaction. Toutes les matières protéiques, bouillies avec de l'acide hydrochlorique concentré, s'y dissolvent en communiquant à la liqueur une teinte bleue. L'albumine est celle qui se prête le mieux à cette réaction; aussi a-t-on qualifié d'*albuminoïdes* toutes les matières qui, à différents degrés, donnent lieu à ce phénomène.

Troisième réaction. Toutes les matières protéiques se dissolvent dans la potasse ou la soude caustique. Si l'on sature la dissolution par de l'acide acétique, il se sépare, sous forme de flocons grisâtres, une substance azotée, la *protéine*; en même temps, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et on trouve de l'acide phosphorique dans la liqueur.

758. **Protéine, produit de l'action des alcalis sur les substances protéiques : ses propriétés.** — La *protéine* a toujours la même composition, quel que soit le principe qui l'ait engendrée. C'est pourquoi on a nommé *protéiques* toutes les matières qui peuvent servir à la préparer.

Certains chimistes supposent que les substances protéiques ou albuminoïdes sont composées de protéine et de très-faibles quantités de soufre et de phosphore : mais rien ne prouve la préexistence de la protéine, qui semble être plutôt un produit de l'action des alcalis. Voici sa composition centésimale :

Carbone	54
Hydrogène	7
Azote	16
Oxygène	23
	100 [2]

[1] Suivant M. Millon, on prépare ce mélange en dissolvant du mercure dans un poids égal d'acide azotique à $4\frac{1}{2}$ équivalents d'eau (43 p. 100) : on étend ensuite la liqueur avec deux fois son volume d'eau.

[2] D'après d'autres analyses, les proportions seraient un peu différentes. On aurait :

La protéine présente les trois réactions caractéristiques des matières albuminoïdes. La coloration qu'elle éprouve de la part de l'acide azotique est due à la formation d'un acide jaune, l'*acide xanthoprotéique*. La plus remarquable de ses métamorphoses est celle qu'elle éprouve par l'action de l'acide sulfurique étendu de $1\frac{1}{2}$ partie d'eau et bouillant. Sous l'influence prolongée de ce réactif (3 heures environ), elle se dédouble en plusieurs produits parmi lesquels on trouve, la *leucine* ($C^{12}H^{13}AzO^{4}$), qui jouit de toutes les propriétés des *alcaloïdes*, et la *tyrosine* ($C^{18}H^{11}AzO^{6}$). Inutile de faire observer que chaque espèce protéique se comporte comme la protéine.

La protéine est aussi transformée en leucine par l'action des alcalis caustiques, et elle est profondément altérée par le chlore en présence de l'eau : nous n'avons aucun intérêt à connaître ces altérations.

759. **La glutine n'est probablement pas une espèce.** — Maintenant que nous savons quels sont les caractères communs à toutes les substances protéiques, fixons notre attention sur celles que nous ne pourrions examiner ultérieurement avec autant d'opportunité.

Nous avons vu comment on peut extraire du gluten le principe que l'on appelle *glutine*. Cette substance protéique se distingue des autres par sa solubilité dans l'alcool froid ; elle jouit d'ailleurs de toutes les propriétés chimiques communes à ses congénères. Elle est à peine connue, car on ne l'a trouvée jusqu'à présent qu'en très-petite quantité, dans la graine de froment. Quelques chimistes prétendent même qu'elle ne constitue pas une *espèce*, et la considèrent comme de l'albumine ou de la caséine altérées.

760. **Presque identité de l'amandine et de la légumine : leur préparation.** — L'*amandine* et la *légumine* ont la même composition et presque les mêmes propriétés ; on distingue l'une de l'autre à ce que leurs dissolutions aqueuses sont précipitées

Carbone	57,00
Hydrogène	6,62
Azote	14,85
Oxygène	21,53
	100,00

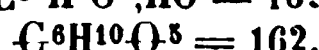
On remarquera souvent de ces discordances, toutes les fois que l'on analysera des matières non cristallisables ne donnant pas des combinaisons à formes bien définies. Il est difficile de constater la pureté de pareilles substances.

par l'acide acétique, dont un excès ne redissout que la légumine, et à ce que cette dernière seulement forme avec le sulfate de chaux une combinaison complétement insoluble : c'est pourquoi les pois et les haricots durcissent quand on les fait bouillir dans l'eau séléniteuse. Au reste, ces deux substances sont également insolubles dans l'alcool et l'éther; leurs dissolutions aqueuses sont coagulées par la chaleur, et précipitées par les acides; le précipité est soluble dans les alcalis. A certains caractères de leurs dissolutions aqueuses, on pourrait les confondre avec l'albumine; mais l'acide phosphorique ne précipite pas celle-ci, tandis qu'il précipite les deux autres.

On prépare l'amandine et la légumine en digérant le tourteau d'amandes, ou la farine de haricot, ou de pois, dans de l'eau distillée froide. On jette le tout sur une toile serrée, et l'on verse goutte à goutte de l'acide acétique dans la liqueur limpide tant qu'il s'y forme un précipité, qu'on purifiera ensuite en le traitant d'abord avec de l'eau distillée, puis avec de l'alcool et de l'éther.

PRINCIPE AMYLACÉ.


$C^{12}H^{9}O^{9},HO = 162.$


$C^{6}H^{10}O^{5} = 162.$

Etudions maintenant le *principe amylacé* et voyons d'abord par quels moyens on parvient à l'isoler.

On appelle *fécule* le principe amylacé que l'on tire de l'*igname*, des *patates*, des diverses racines tuberculeuses, et spécialement de la *pomme de terre*. On appelle *amidon* le principe amylacé que l'on tire des *chénopodées*, des *graines des légumineuses*, des *graines des céréales*, notamment du *blé*.

Nous avons déjà vu par quel procédé on peut se procurer l'amidon, et comme ce procédé tend à prévaloir sur un autre que nous connaîtrons dans un instant, nous donnerons une idée sommaire de la manière dont on le pratique en grand.

761. **Amidon: sa préparation.** — *a. Par la malaxation de la pâte de farine.* Trente-cinq à quarante kilogrammes d'une pâte préparée, depuis une heure en hiver et une demi-heure en été, avec une partie de farine de blé et une demi-partie d'eau, sont introduits dans un demi-cylindre nommé *amidonnière*, où, sous la pression d'un second cylindre concentrique et cannelé, ils sont forcés de décrire un mouvement de va-et-vient contre les

parois qui les emprisonnent. Comme la pâte se meut sous une multitude de filets d'eau et qu'elle se désagrége, son amidon traverse les parois en toile métallique de l'amidonnière, tandis que le gluten reste dans l'appareil.

On ajoute au liquide, qui tient en suspension l'amidon, quelques centièmes d'eau *sure* provenant d'une opération précédente : on laisse le tout en repos, pendant huit jours, dans un endroit clos dont la température doit être de 25° ; on n'a plus qu'à laver deux fois, à un intervalle de vingt-quatre heures, et à passer l'amidon au tamis de soie. Le dépôt sera formé alors de deux couches : la supérieure sera verdâtre et composée d'amidon impur ; l'inférieure sera très-blanche et composée d'amidon de première qualité. Cette dernière est égouttée d'abord sur de la toile, puis sur des carreaux épais en plâtre. Les pains d'amidon encore humides sont partagés en quatre ; chaque portion est enveloppée de papier et portée dans une étuve, où la dessiccation s'achève avec beaucoup de ménagement. Le retrait opéré par la chaleur de l'étuve détermine une multitude de fissures régulièrement distribuées, de sorte que la masse se divise aisément en prismes de 5 à 6 centimètres de longueur : aussi l'amidon du commerce se présente-t-il sous forme d'aiguilles et l'appelle-t-on *amidon en aiguilles*. Cette forme est la plus recherchée et présente une garantie de pureté. En effet, si l'amidon avait été fraudé avec de la fécule, il n'aurait pas subi un pareil retrait, et dès lors il n'aurait pas pu prendre la forme sous laquelle on le préfère.

Que s'est-il passé, pendant les huit jours, dans l'eau où se trouvait suspendu l'amidon ? En sortant de l'amidonnière, la matière amylacée avait entraîné avec elle du gluten, qu'il a fallu rendre soluble, pour pouvoir l'enlever au moyen des lavages. A cet effet, on a provoqué, au moyen de l'*eau sure*, la fermentation des matières sucrées qui se trouvaient dans la masse liquide : parmi les différents produits de la fermentation, il y en a eu d'acides qui ont dissous le gluten. Le liquide où se sont effectués tous ces phénomènes doit donc contenir des acides et des matières azotées en voie de décomposition : nous verrons plus tard de quelle manière l'*eau sure* a pu provoquer la fermentation.

Ce procédé a plusieurs avantages. Il est salubre et expéditif, il fournit comparativement beaucoup d'amidon, et permet d'utiliser le gluten. Cette dernière substance, étant le principe le plus nutritif du blé, peut contribuer à améliorer les farines mé-

diocres et à les faire servir à la confection des macaronis et des vermicelles, pâtes qui exigent, comme on le sait, des farines excellentes. De plus, le gluten peut être employé directement comme substance alimentaire. Le *gluten granulé*, par exemple, matière à soupe déjà si appréciée, n'est qu'un produit secondaire de la fabrication de l'amidon d'après le procédé que nous venons de décrire.

b. Par la macération de la farine ou des graines des céréales. Voici en quoi consiste l'ancien procédé : on fait un mélange de blé concassé, de 4 à 5 fois son volume d'eau, et de 12 à 15 centièmes d'*eau sure* : on abandonne le tout à la fermentation, durant 15 à 30 jours, selon la température extérieure : il se produit alors des acides, lactique, acétique, carbonique, sulfhydrique, de l'ammoniaque et différentes matières putrides azotées; le gluten disparaît, parce qu'une partie se dissout et que l'autre partie se décompose. La fermentation terminée, toutes les autres opérations sont les mêmes que celles dont nous avons parlé plus haut.

Ce procédé a deux graves inconvénients, et en même temps un avantage incontestable. Il est insalubre par suite des exhalaisons fétides qu'il occasionne : aussi la loi en relègue-t-elle l'exécution loin des lieux habités. Il rend 15 à 20 pour 100 de moins de matière amylacée que l'autre procédé. En revanche, il est applicable à des farines et à des blés avariés.

762 **Fécule : sa préparation.** — Parmi les différentes variétés de pommes de terre, la *patraque jaune* est celle qui rend le plus de fécule. C'est cette variété que les fabricants préfèrent.

Il serait difficile de donner une idée exacte d'une féculerie mécanique, sans entrer dans des détails techniques qui ne peuvent trouver place ici ; on se bornera donc à une description succincte des principales opérations.

On commence par débarrasser les tubercules de la terre qui adhère à leur surface ; pour plus de facilité, on les trempe dans l'eau pendant 10 à 12 heures, puis on les introduit dans un cylindre creux un peu incliné, tournant sur son axe, et formé par des tringles en bois ou en fer, convenablement espacées. Comme ce cylindre plonge dans l'eau jusqu'au tiers de sa hauteur, tout ce qui adhère à la surface des tubercules, s'en détache par le ballottement. Au sortir du cylindre, les tubercules sont soumis à l'action d'une râpe cylindrique, tournant avec une vitesse de 800

tours par minute : leur pulpe tombe sur une toile métallique suivie de 7 autres toiles superposées de manière à former 7 cribles distincts, et suffisamment espacés. Une double chaîne sans fin, munie de traverses, glisse sur ce système de tamis et entraîne la pulpe ; celle-ci, dans sa course, perd successivement toute sa fécule à travers la maille des toiles. Tandis que la pulpe épuisée sort à la partie supérieure du tamis, la fécule, entraînée par des filets d'eau, tombe d'étage en étage dans un cylindre en toile métallique très-serrée, cylindre qui, situé à la partie inférieure de l'appareil, tourne autour de son axe, et force la fécule à sortir à travers les mailles qui retiennent les détritus et les pellicules.

Malgré tous ces tamisages, la fécule est encore mêlée à des matières terreuses. On l'en sépare par décantation. C'est ce que l'on appelle *dessabler la fécule*. La fécule dessablée se recouvre, en se déposant au fond des cuves, d'une couche grisâtre que l'on nomme *gras de fécule*, et qu'on enlève à l'aide de racloirs ; débarrassée du *gras*, elle est remise en suspension dans l'eau claire, et passée dans un tamis de soie ou de toile métallique du nº 90 [1]. Il ne reste plus qu'à l'égoutter sur des filtres de toile, et à la renverser ensuite sur des aires en plâtre, auxquelles elle abandonne assez d'humidité pour prendre de l'adhérence. Dans cet état, elle est désignée sous le nom de *fécule verte*. On la dessèche, en l'exposant pendant 3 à 4 jours à l'air libre, puis dans une étuve à courant d'air chaud.

763. **Propriétés et caractères du principe amylacé.** — *a. Forme et structure*. Le principe amylacé a la forme de grains arrondis, d'aspect variable : leur grosseur diffère suivant la nature de la plante d'où ils ont été extraits, de sorte que l'on pourrait, par le volume, reconnaître leur provenance. Les deux longueurs extrêmes sont comprises entre $0^{mm},185$ (fécule de pomme de terre), et $0^{mm},002$ (amidon du chenopodium quinoa).

Voici les différentes longueurs du principe amylacé tiré des plantes les plus communes.

[1] Les numéros des toiles métalliques indiquent le nombre des fils parallèles existant dans ces toiles sur une largeur de 3 centimètres.

Grains amylacés de la pomme de terre.......	0mm	,185
— de la fève.................	0	,075
— du blé.......................	0	,045
— de la patate................	0	,040
— du sorgho rouge............	0	,030
— du maïs......................	0	,025
— du millet....................	0	,010
— du panais...................	0	,007
— de la graine de betterave....	0	,004

D'après les physiologistes, la formation de la matière amylacée commence par un granule sphéroïdal. L'accroissement a lieu par un ou deux orifices qui portent le nom de *hile*, et qu'on peut aisément observer dans la surface de chaque grain fortement desséché. C'est autour de ce point que la matière amylacée se dispose concentriquement. Les grains amylacés sont formés de couches concentriques solidifiées, représentant, en quelque sorte, des sacs emboîtés les uns dans les autres. Cette structure est rendue évidente lorsque, après avoir chauffé de la fécule jusqu'à 200° et l'avoir imbibée d'eau, on l'observe au microscope ; on lui trouve alors l'aspect que représente la figure 211.



Fig. 211. — Grain de fécule tuméfié par l'eau et vu au microscope.

b. Degrés d'hydratation. La matière amylacée présente différents degrés d'hydratation. Les voici inscrits dans le tableau ci-contre, avec les caractères qui s'y rattachent.

c. Action de l'eau à froid et à chaud. Quand on broie de la fécule, pendant quelque temps (et non de l'amidon à cause de la petitesse de ses grains), avec du sable quartzeux, et assez d'eau pour en faire une bouillie, puis qu'on ajoute une certaine quantité d'eau, et qu'après avoir abandonné le tout au repos pendant 12 à 15 heures, on le filtre à travers du papier Berzelius, on obtient une liqueur limpide dans laquelle le microscope ne décèle pas la moindre trace de substance amylacée simplement désagrégée. Cette liqueur bleuit par l'iode, et se comporte avec l'acétate tribasique de plomb, comme une dissolution de

TABLEAU DES DIFFÉRENTS ÉTATS D'HYDRATATION DE LA MATIÈRE AMYLACÉE.

ÉTAT DE LA MATIÈRE.	EAU CONTENUE dans 100 parties.	ÉQUIVALENTS correspondants	CARACTÈRES PHYSIQUES.
Égouttée et séchée sur une plaque de plâtre.....	45,83 [1]	15	Masse compacte un peu plastique que la pression ne divise pas.
Matière qui, étant déjà sèche, a été exposée à l'air saturé d'humidité, et à 20°....................	35,50	10	Poudre d'une blancheur éclatante : ses particules adhèrent entre elles par une légère pression, et encore mieux à 100°.
Matière desséchée à l'air et conservée dans un endroit sec à 20°..........	18,00 [2]	4	Grains qui adhèrent entre eux, mais qui n'ôtent pas à la masse son aspect pulvérulent. Pressés entre les doigts, ils produisent une sensation de fraîcheur.
Matière desséchée dans le vide à 20.............	9,92	2	Poussière coulant entre les doigts, sans propension à l'adhérence, et ne manifestant ni humidité, ni sécheresse par la pression.
Matière desséchée dans le vide de 120° à 140°....	0,00	0	Poudre très-mobile qui, pressée entre les doigts, produit une sensation de sécheresse. Elle absorbe l'humidité.

[1] Degré d'hydratation de la *fécule verte*.
[2] Degré d'hydratation de la fécule désignée dans le commerce sous le nom de *fécule sèche*.

gomme, c'est-à-dire elle donne lieu à un précipité blanc volumineux : elle précipite également par l'eau de baryte, et réduit la liqueur cupropotassique. Cette partie soluble de la fécule est considérée comme la matière *amylogène*, qui s'introduirait par endosmose dans la cellule amylacée où elle subirait une transformation isomérique qui la rendrait insoluble, comme les couches extérieures et anciennes des globules d'amidon. (DELFFS.)

Lorsque la matière amylacée se trouve dans 100 fois son poids d'eau, que l'on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition, elle paraît s'y dissoudre; néanmoins elle ne fait que se désagréger :

la preuve en est que les radicelles d'une bulbe de jacinthe, plongées dans cette prétendue dissolution, ne laissent passer que de l'eau pure, et pas la moindre trace de matière amylacée, à travers leurs spongioles.

Avant de se désagréger, les grains se gonflent : en effet, si l'espace leur manque pour s'étendre, si, au lieu de se trouver dans 100 parties d'eau, ils ne se trouvent, par exemple, que dans 12 à 15, ils se pressent les uns contre les autres, et forment ce que l'on appelle l'*empois*[1]. Les grains les plus jeunes se désagrégent avant les adultes. Pour le prouver, on chauffe à 60° un mélange d'eau et d'amidon, on le filtre et l'on verse sur le liquide filtré une goutte de teinture d'iode : aussitôt une teinte bleue se manifeste, phénomène qui indique la présence de substance amylacée dans la liqueur. Mais comme à 60°, ni la fécule, ni l'amidon ne peuvent se désagréger, il est manifeste que ce qui a passé à travers le filtre ne peut provenir que de cette portion de matière amylacée qui n'a pas encore atteint le degré de cohésion normale.

L'iode a donc la propriété de communiquer une coloration bleue magnifique à la matière amylacée : mais, lorsque cette matière est sous la forme de granules, comme dans la fécule et l'amidon, elle ne bleuit que si l'involucre extérieur est brisé. On peut s'en convaincre en suspendant séparément, dans le même volume d'eau, deux parties pareilles d'amidon, dont l'une sera broyée : cette dernière bleuira franchement dès qu'on y versera une goutte de teinture d'iode, l'autre se colorera à peine.

La désagrégation de la matière amylacée est suivie de sa métamorphose. Si l'on introduit dans un tube, que l'on fermera hermétiquement, un mélange d'eau et de fécule, et qu'on chauffe ce tube pendant plusieurs heures au-dessus de 170°, le mélange devient presque transparent et perd la propriété de bleuir par l'iode. C'est que la matière amylacée n'existe plus ; sans rien perdre, sans rien gagner, elle s'est transformée en un nouveau corps, dont la composition est la même que celle de l'amidon, et dont les propriétés sont différentes. Ce nouveau corps est appelé *dextrine*.

d. Action de la chaleur. On peut opérer une pareille transformation sous la simple influence de la chaleur : il suffit, à cet effet, d'exposer de l'amidon à une température de 200°. Quand

[1] L'empois peut être preparé même à froid ; pour cela il suffit d'ajouter à l'eau 1 à 2 centièmes de potasse ou de soude.

la fécule ou l'amidon sont chauffés à 230°, ils se déshydratent, se ramollissent et paraissent fondre. Convenablement traités, ils abandonnent une substance très-brune, la *pyrodextrine* ($C^{48}H^{36}O^{36},HO$), qu'on trouve en abondance dans la croûte du pain et des pâtisseries, dans le café torréfié, le malt des brasseurs, et dans toutes les matières féculentes qui ont été soumises à l'action d'une chaleur un peu forte. (Gélis.)

La fécule du commerce jetée sur une plaque métallique chauffée à 100° reste pulvérulente si elle ne contient que 18 p. 100 d'eau; elle s'agglutine si elle en contient davantage.

e. Action de la lumière polarisée sur la dissolution d'amidon. Une dissolution apparente de matière amylacée dévie à droite de l'observateur le plan de polarisation de la lumière polarisée.

f. Action de l'iode : iodure d'amidon ; ses propriétés. Nous avons vu que l'iode communique une belle couleur bleue au principe amylacé. Cette coloration a été considérée comme l'effet d'une combinaison entre les deux substances. Aussi appelle-t-on cette prétendue combinaison *iodure d'amidon :* mais il n'est point prouvé que ces deux corps soient associés en proportions définies, condition indispensable des véritables combinaisons chimiques. D'ailleurs, M. Damour a constaté que, lorsqu'on ajoute un peu d'iode à de l'oxyde de lanthane gélatineux, encore humide et précipité de l'acétate, la masse prend une couleur bleue magnifique. Dira-t-on que c'est un iodure d'oxyde de lanthane ?

L'iodure d'amidon se décolore à 66° et reprend sa teinte en se refroidissant. On peut répéter l'expérience plusieurs fois de suite, bien que l'intensité de la couleur aille en décroissant, ce qui est dû à l'évaporation de l'iode. La lumière solaire décolore aussi l'iodure d'amidon, mais d'une manière permanente, car dans ces circonstances l'iode se combine avec les éléments de l'eau.

D'après les expériences de M. Hunt, l'iodure d'amidon sec est décoloré, par les différentes lumières, dans l'ordre suivant : bleue, rouge, blanche, jaune, verte. La décoloration par les deux dernières est très-lente et imparfaite. L'iodure humide se décolore plus rapidement que l'iodure sec.

Suivant les observations de M. Baudrimont et de M. Guichard, il paraîtrait que l'iode se trouve à deux états différents dans l'iodure d'amidon : à l'état de combinaison avec l'amidon, formant un iodure incolore, et à l'état de dissolution dans l'iodure incolore qui alors est bleu. Vient-on à chauffer, l'iode dissous se sépare, et la couleur bleue disparait : par le refroidissement

elle reparaît, attendu que l'iode devenu libre se redissout dans l'iodure. Si l'on fait bouillir pendant longtemps, la liqueur ne bleuit plus, puisque l'iode non combiné a été entraîné sous la forme de vapeur : mais si l'on verse dans le liquide incolore un peu d'acide nitrique, la couleur bleue reparaît.

g. Action des acides : 1° étendus d'eau. Tout ce que la matière amylacée éprouve de la part de l'eau et de la chaleur, elle l'éprouve de la part des acides minéraux étendus. Avec ces derniers réactifs, on peut suivre pas à pas la progression du phénomène. Que l'on verse un peu de fécule ou d'amidon dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et entretenue en ébullition ; qu'on porte presque immédiatement un peu du mélange dans un verre à expérience, et qu'on renouvelle à de courts intervalles plusieurs prises semblables ; en essayant par la teinture d'iode tous ces échantillons refroidis, on verra que le premier prend une couleur bleue intense, le second une couleur bleue moins intense, le troisième deviendra bleu violet, la nuance du quatrième sera plus violette encore ; bref, on arrivera graduellement jusqu'à la couleur rouge fauve, qui est celle de la dextrine impure ; si l'ébullition se prolonge au delà de certaines limites, cette dernière teinte disparaîtra à son tour, et l'on n'aura plus que la coloration jaune, propre à la teinture d'iode.

2° Non étendus d'eau, mais hydratés. Un mélange à parties égales d'acide azotique quadrihydraté et monohydraté, mis en contact avec de la fécule pendant 60 heures, devient d'abord poisseux, et plus tard il redevient liquide : si on le jette dans l'alcool, il dépose de la fécule qui se trouve alors être soluble dans l'eau, tout en ayant conservé la propriété de bleuir par l'iode. Il en est de même si l'on opère avec de l'acide sulfurique monohydraté : dans ce cas, le contact ne doit pas durer au delà d'une demi-heure. L'acide acétique cristallisable chauffé à 100°, en vase clos, pendant 4 à 5 heures avec de la fécule, rend celle-ci soluble dans l'eau à 60°. Si l'on se servait d'acide acétique bihydraté, la fécule passerait à l'état de dextrine.

La *fécule soluble* est colorée en bleu par l'iode, trouble l'eau de chaux et précipite l'eau de baryte. Son pouvoir moléculaire rotatoire est plus grand que celui de la dextrine. Ses dissolutions traversent les membranes animales et peuvent être concentrées à consistance sirupeuse sans se troubler, contrairement à ce qui arrive aux dissolutions apparentes de la fécule. (BÉCHAMP.)

Il existe donc une modification du principe amylacé qui con-

stitue un état intermédiaire entre la fécule ou l'amidon, et la dextrine.

h. Action des alcalis. Quelques centièmes de potasse ou de soude introduits dans de l'eau tenant en suspension soit de l'amidon soit de la fécule, épaississent le liquide et lui donnent la consistance de l'empois. Cela tient à ce que de faibles quantités d'alcali suffisent pour gonfler considérablement les globules amylacés. Nous verrons plus tard qu'on a mis à profit cette propriété pour distinguer la présence de la fécule dans la farine. M. Payen en a également profité pour faire l'essai des sels ammoniacaux.

Si l'on ajoute à la solution d'un poids connu d'un sel ammoniacal 4 centièmes de son poids de fécule, puis, goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, une dissolution titrée de soude caustique, celle-ci déplace son équivalent d'ammoniaque et s'empare de l'acide; aussitôt que le sel est entièrement décomposé, un léger excès de soude gonfle la fécule et épaissit le liquide. La soude employée pour arriver à l'épaississement représente la quantité d'ammoniaque contenue dans le sel. Il est inutile d'ajouter que l'ammoniaque n'a aucune action sur la substance amylacée.

i. Action des substances protéiques. Les substances protéiques, et certaines matières quaternaires qui paraissent provenir de leur altération, font subir à la matière amylacée la même transformation que la chaleur et les acides dilués. On sait que la colle faite avec de la farine se liquéfie assez promptement et s'acidifie. La liquéfaction n'est que l'effet immédiat de la transformation de l'amidon en dextrine, effet produit par l'action du gluten. De toutes les substances protéiques, l'albumine paraît être la plus active. Mais l'agent qui métamorphose l'amidon en dextrine avec le plus de promptitude et presque par enchantement, c'est la *diastase.*

k. Action spéciale de l'acide azotique. Soumise à l'action de l'acide azotique ordinaire, la matière amylacée s'oxyde et subit une série de transformations, dont les derniers termes sont l'acide carbonique, l'eau et l'acide oxalique. Ces produits ne proviennent pas directement de la matière amylacée, mais des substances dans lesquelles elle s'est d'abord transformée. En effet, la dextrine et le glucose se comportent avec cet acide comme l'amidon ou la fécule, circonstance qui permet de croire que l'action de l'acide azotique ordinaire sur la matière amylacée n'a

pour effet immédiat que de changer celle-ci en dextrine.

Il n'en est plus ainsi lorsque l'acide azotique est très-concentré. Dans ce cas, il se forme immédiatement des matières explosibles, que nous connaîtrons plus tard sous le nom de *xyloïdine* et de *pyroxam*.

Quoiqu'on obtienne aussi des matières explosibles en faisant agir l'acide azotique sur la dextrine, on observe que leur degré d'explosibilité n'est pas le même ; ce qui pourrait prouver que chaque substance conserve quelque chose de son individualité.

Comme beaucoup d'autres matières neutres deviennent explosibles par l'action de l'acide azotique monohydraté, et qu'au point de vue chimique, elles ont le même air de famille, nous en parlerons collectivement dans une autre occasion.

VARIÉTÉS DU PRINCIPE AMYLACÉ.

764. **Inuline.** — Les topinambours, les tubercules de dahlia, et plusieurs racines, telles que celles de chicorée, de pyrèthre, et spécialement celle de l'*inula helenium* (aunée), contiennent une matière amylacée qui paraît être une modification de la matière amylacée normale. Elle est désignée sous le nom générique d'*inuline*. Cette substance, quand elle est sèche, a la même composition que l'amidon, et comme lui, elle peut, sous l'influence de l'eau et des acides, se transformer en sucre; mais on n'a pas encore observé un état intermédiaire correspondant à celui de la dextrine. Dans l'air humide à 10°, l'hygromètre marquant 40°, sa composition est $C^{12}H^{10}O^{10} + 3$ aq : elle perd 2 éq. d'eau d'hydratation si on la transporte dans l'air à 10° et sec. L'eau à 66° la dissout en forte proportion : 100^{gr} dissous dans un litre ne produisent de dépôt par le refroidissement qu'après 12 à 24 heures de repos. L'inuline est infermentescible et lævogyre ainsi que son sucre.

765. **Lichénine.** — Plusieurs espèces de *mousses* et de *lichens* renferment aussi une matière qui semble être isomère avec l'amidon. On la désigne sous le nom de *lichénine*. Cette substance bleuit par l'iode et se transforme, par l'action de l'eau, en une espèce de gomme. Elle se distingue surtout de l'amidon, parce qu'elle paraît se dissoudre dans l'eau bouillante, et se prend en gelée par le refroidissement.

DIASTASE.

L'étude méthodique de la matière amylacée nous amenant naturellement à parler de la *dextrine*, nous sommes obligé de savoir ce que c'est que la *diastase*, car c'est par l'action de cette substance sur la fécule ou sur l'amidon que l'on peut obtenir la dextrine avec le plus de facilité ; et très-probablement c'est par ce moyen que la nature rend soluble l'amidon des graines, pour qu'il favorise le développement des organes rudimentaires de la nouvelle plante.

766. **Diastase : son état naturel, son extraction.** — Dans les semences germées d'orge, d'avoine et de blé, il se développe, près des germes, et non dans les radicelles, une substance quaternaire azotée, qui a le pouvoir de métamorphoser, par son simple contact, l'amidon en dextrine. Cette substance, appelée *diastase*, n'existe ni dans les racines ni dans les pousses de pomme de terre, mais seulement dans le tubercule, près et autour de leur point d'insertion. La place qu'elle occupe rend évident le rôle qu'elle y joue : c'est une espèce de filtre qui ne livre passage à la matïère amylacée qu'en la liquéfiant : or, nous avons dit que, lorsque cette matière est devenue véritablement liquide, elle a changé de nature et s'est convertie en *dextrine*. On conçoit que, sous cette forme, elle puisse contribuer à la nutrition de la jeune plante.

La diastase est tirée de l'orge germée, et principalement des graines dont la gemmule n'est pas plus longue que la graine elle-même. Voici par quel procédé : on pulvérise l'orge, et on la fait macérer dans peu d'eau à 25° ou 30°. Après plusieurs heures, on presse la pâte dans un linge très-fin. Le liquide est ensuite filtré, puis chauffé à 75°. Cette chaleur est suffisante pour coaguler un principe protéique, espèce d'albumine qui accompagne la diastase. On filtre de nouveau, et on ajoute à la liqueur limpide une certaine quantité d'alcool anhydre. Le dépôt qui se forme est la diastase, qu'on redissout et qu'on précipite encore par l'alcool, pour la débarrasser des dernières traces de matière sucrée et de matière colorante : le nouveau dépôt est recueilli sur un filtre, puis desséché à une basse température, ou encore mieux, dans le vide de la machine pneumatique.

767. **Propriétés de la diastase.** — La *diastase* est blanche,

amorphe et sans saveur ; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool faible ; ses dissolutions sont parfaitement neutres. Une fois sèche, elle se conserve très-bien ; humide, elle se putréfie. Sa propriété caractéristique est de convertir en dextrine 2000 fois son poids d'amidon ou de fécule, et de pouvoir continuer son action sur la dextrine elle-même, de manière à la transformer en *glucose* (*sucre de fécule*). Cette action est d'autant plus merveilleuse qu'elle est très-prompte ; mais elle est paralysée et anéantie par une température de 100°.

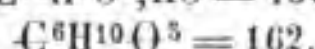
On range la diastase parmi les substances qui agissent par simple contact (*catalyse*).

La diastase est une substance quaternaire, dont la composition n'a jamais pu être définitivement fixée. Est-ce faute d'avoir examiné de la diastase pure, ou est-ce que cette matière est, par sa nature, variable ? Quoi qu'il en soit, jusqu'à présent sa constitution chimique est aussi mystérieuse que son action.

DEXTRINE.



$C^{12}H^{9}O^{9},HO = 162.$



$C^{6}H^{10}O^{5} = 162.$

768. **Préparation de la dextrine, sous la forme de sirop et sous la forme pulvérulente.** — Nous avons dit qu'une partie de diastase métamorphose 2000 parties de matière amylacée. Lorsqu'on suit ce procédé dans l'industrie, on ne se donne pas la peine de préparer la diastase pure. On se sert d'orge germée moulue (malt), qu'on délaye dans l'eau à 75°, à laquelle on ajoute ensuite peu à peu, et en agitant, la quantité nécessaire de fécule ou d'amidon. L'opération est terminée lorsque la teinture d'iode ne communique au liquide refroidi qu'une teinte vineuse. Le liquide est alors filtré, et évaporé à consistance de sirop. C'est ainsi que l'on prépare le *sirop de dextrine*.

On se procure également de la dextrine, en chauffant l'empois avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, jusqu'à ce que l'iode ne colore plus en bleu une portion du mélange que l'on essaye à plusieurs reprises. On sursature l'acide sulfurique par de la baryte, et l'excès de baryte par l'acide carbonique ; on chauffe, on filtre, on évapore, et on traite plusieurs fois successivement le résidu de l'évaporation par l'alcool anhydre, afin de séparer le glucose. La partie insoluble dans l'alcool est la dextrine.

On fabrique la dextrine, sous forme solide, en se servant simplement de la chaleur. A cet effet, on expose des couches de fécule à une température d'environ 210°. Ce que l'on appelle le *léiocome* est préparé par ce moyen.

Voici le procédé le plus usité pour la préparation de la dextrine, procédé qui a été inventé par M. Payen. On mouille 1000 kilogrammes de fécule avec 300 kilogrammes d'eau aiguisée par 2 kilogrammes d'acide azotique à 36° ou 40° aréométriques : la fécule humide est transportée dans un séchoir à air libre, puis dans une étuve dont la température est à 110° ou 120°.

La dextrine préparée par ces deux derniers procédés (chaleur, acide azotique) renferme toujours de la fécule ; préparée par la diastase, elle renferme toujours du glucose. Pour l'avoir pure, on traite par l'alcool celle qui a été fabriquée par la diastase : l'alcool dissout le glucose, et ne dissout point la dextrine : on réitère plusieurs fois la même opération, après avoir, à chaque reprise, redissous la dextrine dans l'eau distillée.

769. **Propriétés de la dextrine.** — La dextrine est incolore, transparente, amorphe comme la gomme arabique, et complétement insoluble dans l'alcool. Sous l'action soit de l'eau, soit des acides, soit de la diastase, elle se transforme en glucose, en s'assimilant les éléments de deux molécules d'eau.

On a observé que la saccharification de la dextrine par la diastase n'est complète que lorsqu'on élimine la plus grande partie du glucose qui s'est déjà formé. Sans cette précaution, $\frac{1}{4}$ à peu près de la dextrine ne se saccharifie pas. (PAYEN.)

La dextrine du commerce réduit souvent la liqueur de Frommerz, ce qui fait penser qu'elle contient du glucose. Quelquefois la dextrine, considérée comme pure, décompose également le réactif. Kemper a expliqué ces faits contradictoires en montrant que les dissolutions concentrées de dextrine pure décomposent le réactif, tandis que les dissolutions étendues ne le décomposent pas.

Le même auteur a aussi observé que la dextrine n'est pas transformée en sucre par l'ébullition avec de la potasse affaiblie.

La composition chimique de la dextrine est la même que celle de l'amidon.

$$\text{Amidon.........} = C^{12}H^9O^9,HO$$
$$\text{Dextrine........} = C^{12}H^9O^9,HO$$

Ainsi que l'amidon, elle forme des combinaisons définies avec

des oxydes métalliques, en abandonnant les éléments de l'eau.

Suivant M. Gélis, la combinaison de dextrine et de baryte a pour formule $C^{48}H^{36}O^{36},2BaO$, tandis que la combinaison de dextrine et d'oxyde de plomb est représentée par $C^{48}H^{36}O^{36},PbO$.

Elle est appelée *dextrine* parce que sa dissolution jouit de la propriété de dévier à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée. Beaucoup d'autres substances ont la même propriété, mais la dextrine se distingue par son énergie; énergie, du reste, qu'elle partage au même degré avec l'amidon normal.

M. Mulder croit que chacun des trois procédés que nous venons d'indiquer donne une dextrine particulière. En effet, les réactions qu'elles présentent sous l'action des mêmes réactifs sont loin d'être identiques, ainsi qu'on le voit par le tableau suivant :

	DEXTRINE PRÉPARÉE PAR		
	LA DIASTASE.	L'ACIDE SULFURIQUE.	LA TORRÉFACTION
Dissolution d'iode dans l'iodure de potassium..........................	Néant....	Coloration rouge......	Coloration rouge.
Sous-acétate de plomb.............	Dépôt.....	Néant.....	Néant.
Eau de baryte......................	Dépôt très-faible....	Dépôt très-faible....	Dépôt très-abondant.
Nitrate de protoxyde de mercure ...	Dépôt très-faible....	Néant.....	Dépôt très-abondant.
Chlorure d'or......................	Néant.....	Néant.....	Dépôt volumineux fleur pêcher

Quelle que soit leur origine, ces trois dextrines, chauffées avec un acide, se transforment en sucre de fruits.

770. **Usages de la dextrine.** — Comme elle peut remplacer la gomme dans ses applications industrielles, on conçoit que sa fabrication ait pris un grand développement. Ses usages varient suivant le procédé d'après lequel on l'a préparée. Pour les pains de luxe, le parou des tisserands, les tisanes mucilagineuses, la bière, le cidre, etc., on préfère la *dextrine glucosée* ; pour les apprêts des tissus, l'épaississement des mordants et des couleurs, on préfère la *dextrine amylacée*. Une des applications les plus utiles de la dextrine est la confection des bandes agglutinatives propres à consolider et à maintenir la réduction des fractures.

Pour préparer ces bandes, on délaye 100^{gr} de dextrine dans 60^{cc} d'eau-de-vie camphrée, et on ajoute 40^{cc} d'eau : en 2 à 3 minutes le liquide est devenu assez mucilagineux pour servir à enduire les bandes.

Les proportions de dextrine varient avec les surfaces à envelopper.

L'histoire chimique de la dextrine doit nécessairement être très-courte. Comme elle se transforme en sucre avec la plus grande facilité, son étude doit être complétée par l'étude de cette dernière substance.

RÉSUMÉ.

755. Pour ne pas perdre de vue l'espèce organisée qui est la source première des substances dont s'occupe la chimie dite organique, on étudiera d'abord les principes immédiats des graines et de l'œuf, puis ceux de la plante et de l'animal.

756. Dans la farine du blé, on trouve plusieurs *principes protéiques* ou *albuminoïdes*, communs aux deux règnes, tels que *fibrine*, *albumine*, *caséine ;* de même, dans les graines des rosacées et des légumineuses, on trouve l'*amandine* et la *légumine*. Les trois premières substances ont la même composition, différente de celle des deux dernières.

757. On reconnaît les substances protéiques ou albuminoïdes à trois réactions : 1° Elles sont colorées en rouge par un mélange d'azotate et d'azotite de mercure ; 2° l'acide chlorhydrique chaud les dissout en prenant une teinte bleue ; 3° les alcalis caustiques les dissolvent en les faisant passer à l'état de *protéine*. C'est pourquoi on les appelle *protéiques*.

758. La *protéine* donne lieu aux trois réactions caractéristiques des substances protéiques. L'acide azotique la transforme en acide *xanthoprotéique*, et l'acide sulfurique en *leucine* ($C^{12}H^{13}AzO^4$) et en *tyrosine* ($C^{18}H^{11}AzO^6$).

759. La *glutine*, qui est rangée parmi les substances protéiques et qui en partage toutes les propriétés, n'est probablement pas une espèce.

760. L'*amandine* et la *légumine* ont la même composition et les mêmes propriétés, à cela près que la légumine est soluble dans l'acide acétique et contracte avec le sulfate de chaux une combinaison insoluble. On les prépare en faisant digérer dans de l'eau de la farine d'amandes ou de haricots, et en ajoutant quelque peu d'acide acétique à la liqueur filtrée.

761-762. La fécule est le *principe amylacé* ($C^{12}H^9O^9$,HO) des tubercules, de même que l'amidon est le *principe amylacé* des graines. On extrait l'*amidon*, soit en malaxant la pâte de farine, soit en macérant la farine elle-même dans l'eau. Dans le premier cas, outre l'amidon, on obtient le gluten ; dans le second, l'amidon seulement. On obtient la *fécule* en lavant la râpure des tubercules.

763. Le principe amylacé, fécule ou amidon, est en grains plus ou moins

arrondis dont la longueur peut osciller entre 2 millièmes et 135 millièmes de millimètre. Chaque grain est formé de couches concentriques représentant des sacs emboîtés les uns dans les autres. Il peut contracter quatre degrés d'hydratation. L'eau à 100° le distend au point de simuler une dissolution; si l'espace lui manque, il forme l'*empois*. Dans ces deux cas, l'iode lui communique une couleur bleue magnifique. Sa dissolution apparente ou réelle est dextrogyre. L'action prolongée de l'eau chaude, ou même l'action seule de la chaleur, le transforme en *dextrine* ou en *pyrodextrine*, selon que la température s'élève à 200° ou à 230°. Le produit bleu, que le principe amylacé engendre par son contact avec l'iode, c'est-à-dire l'*iodure d'amidon*, se décolore à 66° et reprend sa couleur en se refroidissant; il est décoloré complétement par l'action prolongée de la lumière. Les acides minéraux, étendus d'eau, agissent sur le principe amylacé comme l'eau et la chaleur réunies, mais plus rapidement. Certains acides hydratés rendent véritablement soluble le principe amylacé sans le transformer en dextrine. La potasse et la soude tuméfient les globules amylacés, de manière à former de l'empois, propriété qu'on a mise à profit pour les essais commerciaux des sels ammoniacaux. Les substances protéiques agissent comme l'eau et les acides dilués. L'acide azotique monohydraté fait passer l'amidon ou la fécule à l'état de composés nitriques explosibles.

764-765. L'*inuline*, principe amylacé extrait de l'*aunée*, du *topinambour*, etc., et la *lichénine* tirée des *mousses* et des *lichens*, paraissent être une variété du principe amylacé dont elles ont la composition, mais non la totalité des caractères.

766-767. La *diastase* est une substance azotée qui se forme pendant la germination des graines des céréales tout près des germes, et qui a la faculté de métamorphoser rapidement l'amidon ou la fécule en dextrine. Une partie de diastase transforme deux mille parties d'amidon sous forme d'empois, pourvu que la température de la masse ne dépasse pas 75°. On retire cette substance de l'orge germée, en faisant digérer celle-ci dans de l'eau à 30°.

768. On obtient la *dextrine*, sous forme de sirop, en délayant de l'amidon ou de la fécule dans de l'eau à 75° où se trouve en suspension de l'orge germée et concassée (malt), ou bien en chauffant longtemps de l'empois avec de l'acide sulfurique dilué. On prépare la dextrine pulvérulente en exposant à une température de 110° à 120° de la fécule préalablement humectée avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide azotique. Ces trois procédés ne paraissent pas donner des produits identiques.

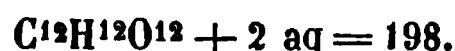
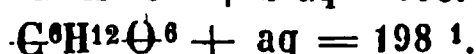
769. La dextrine est dextrogyre et insoluble dans l'alcool : par l'action continuée des mêmes agents qui en provoquent la formation, elle peut se transformer en *glucose*.

770. Elle sert pour la pharmacie, la chirurgie, la pâtisserie, et pour l'apprêt des tissus.

LIIe LEÇON

PRINCIPE SUCRÉ

GLUCOSE.


$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2\ aq = 198.$$

$$\text{C}^{6}H^{12}\text{O}^{6} + aq = 198\ ^{1}.$$

On désigne par le nom de *glucose* plusieurs substances sucrées, semblables par leur composition chimique, mais souvent différentes par leur constitution moléculaire, puisqu'elles n'exercent pas également le même degré d'action sur la lumière polarisée. Néanmoins, à part cette circonstance, qui n'a aucun caractère chimique, on peut considérer comme étant un seul et

[1] Équivalent d'aqua = 1.

même corps, la matière sucrée cristallisable, que l'on tire du raisin, du miel, de l'urine des diabétiques, et celle dans laquelle se transforment le ligneux, le sucre ordinaire et la dextrine, par suite de l'action des acides.

• 771. **Préparation industrielle du glucose.** — *a. Sous la forme de sirop.* Tout le glucose livré à la consommation, sous forme solide, granulée, ou de sirop, est préparé par l'action directe de l'acide sulfurique faible sur la fécule.

On procède à la saccharification en projetant, peu à peu, 100 parties de fécule dans 500 parties d'eau à 100° ou à 104°, et contenant 15 parties d'acide sulfurique normal.

L'opération en grand se pratique dans des cuves en bois, et l'on emploie une proportion moins forte d'acide sulfurique. Le liquide est chauffé par de petits jets de vapeur qu'un tuyau en plomb amène au fond des cuves; celles-ci doivent être couvertes, et la vapeur qui s'en dégage doit être dirigée dans une cheminée d'appel. Cette disposition amoindrit beaucoup l'effet désagréable qu'exercent sur le voisinage les émanations de l'huile volatile propre à la fécule. Lorsque la teinture d'iode signale le terme de la réaction, on supprime l'arrivée de la vapeur, et on procède à la saturation de l'acide sulfurique. A cet effet, on introduit peu à peu dans les cuves 107 parties de craie pour 100 d'acide sulfurique. Une effervescence se manifeste, l'acide carbonique de la craie se dégage, et il se forme du sulfate de chaux. On reconnaît, par le papier de tournesol, si la saturation est complète. Une fois la saturation atteinte, on laisse le liquide déposer, pendant 12 heures, soit dans les cuves mêmes, soit dans des bassins où on l'aurait introduit d'abord. On fait tomber le liquide clair dans des filtres au *noir d'os en grain*; le sirop filtré est dirigé, à l'aide de pompes, dans des chaudières chauffées par la vapeur, où il se concentre jusqu'à ce qu'il marque 30° à l'aréomètre de Baumé.

Le sirop ainsi préparé est propre à être livré aux *brasseurs*, après toutefois qu'il sera resté en repos assez longtemps pour laisser déposer tout le sulfate de chaux qu'il tient en suspension. Si on le décolore encore une fois en le faisant passer sur du charbon animal en grains, il pourra même être livré aux confiseurs et aux liquoristes.

b. En masse solide amorphe. Si l'on voulait obtenir le glucose sous forme solide, il faudrait concentrer le sirop jusqu'à 40° ou 41° aréométriques, le verser ensuite dans des rafraîchissoirs où

la cristallisation commencerait, et finalement le faire couler dans des tonneaux où s'achèverait la solidification.

c. Sous la forme granulée. Le *glucose granulé* se prépare avec du sirop marquant 32° aréométriques. On le refroidit rapidement dans des réservoirs, où, dans l'espace de 24 heures, il dépose beaucoup de sulfate de chaux. Le sirop clair est dirigé dans des tonneaux dont le fond est percé de petits trous bouchés par des clavettes. Pour éviter la fermentation, on verse dans chaque tonneau 2 décilitres de dissolution aqueuse d'acide sulfureux. La cristallisation ne commence qu'au bout de 8 jours. Lorsqu'elle est très-avancée, on retire les clavettes, pour que la partie encore liquide puisse s'écouler. La partie solide est desséchée sur des plaques en plâtre, dans un séchoir où circule un courant d'air à 25°.

Chaque grain de glucose est formé d'un grand nombre de lamelles s'irradiant autour d'un centre commun, et formant ainsi une sorte de sphéroïde hérissé de pointes.

772. **Préparation du glucose cristallisé et chimiquement pur.** — On étend sur des briques très-poreuses, ou sur des plaques épaisses de plâtre ou de dégourdi de porcelaine, une couche de beau miel blanc cristallin de Narbonne. Quelques jours après, toute la partie liquide du miel est absorbée, et ce qui reste est du glucose cristallisé très-blanc. On dissout cette substance au bain-marie dans 6 fois son poids d'alcool à 90° centésimaux : par le refroidissement le glucose se déposera sous la forme de cubes ou de tables carrées : les cristaux qui se forment dans une dissolution aqueuse ont l'aspect mamelonné et sont d'une blancheur éclatante.

Si la dissolution alcoolique était quelque peu colorée, on la traiterait par une faible portion de charbon animal. En abandonnant la masse cristallisée pendant quelques heures dans le vide de la machine pneumatique sur l'acide sulfurique, on la débarrasse de quelques traces d'alcool, et on obtient ainsi le glucose d'une extrême pureté. (SIÈGLE.)

Le glucose a une densité de 1,386; la première impression qu'il produit sur la langue est piquante et farineuse; plus tard une saveur sucrée se manifeste, qui est, dit-on, trois fois moins intense que celle du sucre ordinaire.

Le glucose, ainsi que sa formule l'indique, est un corps hydraté : en effet, il fond à 100° environ, et perd 0,09 d'eau; quantité qui correspond à 2 équivalents. Le glucose fondu a

pour composition $C^{12}H^{12}O^{12}$. Mis en contact avec l'eau, il s'hydrate de nouveau.

En comparant la composition du glucose avec celle de la dextrine, on voit que la transformation d'un corps dans l'autre est due à l'assimilation des éléments de quatre molécules d'eau.

$$\text{Dextrine} \ldots\ldots\ldots\ldots = C^{12}H^{10}O^{10}$$
$$\text{Glucose} \ldots\ldots\ldots\ldots = C^{12}H^{12}O^{12} + 2\ \text{aq}.$$

Tel est donc l'effet produit par tous les agents qui ont le pouvoir de saccharifier la dextrine, effet qui dépend d'une action de présence.

773. **Propriétés et caractères du glucose.** — *a. Action de la chaleur*. Nous avons dit que le glucose se déshydrate et fond à 100° environ, nous ajouterons qu'il se ramollit à 60°; si l'on élève la température jusqu'à 170°, il perd deux équivalents d'eau de constitution, et pour la plus grande partie il se transforme en une substance incolore à peine sucrée, moins dextrogyre que le glucose, non fermentescible, et pouvant redevenir glucose par l'action des acides étendus. Cette substance, la *glucosane*, ($C^{12}H^{10}O^{10}$) est accompagnée de produits bruns ayant une certaine analogie avec les produits qui constituent la majeure partie du *caramel* ordinaire (*caramélane, caramélène, caraméline*).

(GÉLIS.)

b. Action de la lumière polarisée. Le glucose se dissout dans une partie et demie d'eau; il est par conséquent une fois et demie moins soluble que le sucre ordinaire. Ses dissolutions récentes dévient à droite le plan de polarisation avec plus d'énergie que celles qui sont préparées depuis quelque temps. M. Dubrunfaut a vu que, en quelques heures, une dissolution glucosique perd presque la moitié de son pouvoir rotatoire.

c. Action des acides étendus : humine, acide ulmique. Sous l'influence prolongée de la chaleur et des acides minéraux puissants très-étendus, les dissolutions glucosiques noircissent, et laissent déposer des matières noires, dont la composition varie suivant la durée de l'expérience. Quelques-unes de ces matières sont solubles dans les alcalis, d'autres ne le sont pas : les dernières semblent provenir des premières : suivant leur nature et leur composition, elles portent le nom d'*humine, ulmine, sacchulmine, acides humique, ulmique, sacchulmique* : elles représentent tantôt du glucose, moins de l'eau; tantôt du glucose, moins de

l'eau, plus de l'hydrogène. Avec ces substances brunes, il se forme de l'acide formique ($C^2H^2O^4$). (MALAGUTI.)

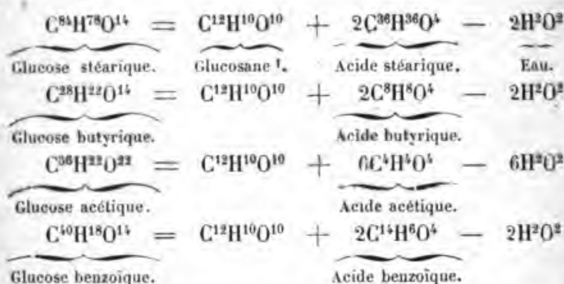
Autant il importe peu de connaître la nature de ces substances, autant il est bon de connaître les causes de leur formation pour les écarter ou les éviter lors de la fabrication du glucose ou du sucre ordinaire.

d. Action de l'acide azotique : acide saccharique. L'acide azotique très-concentré attaque le glucose de la même manière que l'amidon et la dextrine, et il donne naissance à un corps explosible (xyloïdine). L'acide azotique ordinaire oxyde le glucose très-promptement ; des vapeurs rutilantes et de l'acide carbonique se dégagent, tandis qu'il se forme de l'acide oxalique (C^2HO^4). Si l'acide azotique est un peu étendu, s'il a une densité de 1,025, son action est plus modérée : la formation de l'acide oxalique est précédée par celle de l'acide *saccharique* ou *oxysaccharique* ($C^6H^5O^8$).

e. Action de l'acide sulfurique : acides glucique et apoglucique. D'après M. Péligot, lorsqu'on verse successivement, et par petites portions, une partie et demie d'acide sulfurique sur une partie de glucose fondu, il se forme de l'*acide sulfoglucique* ($C^{24}H^{20}O^{20},SO^3$). Si l'acide sulfurique est étendu de 10 parties d'eau, et s'il agit à chaud, sous une faible pression, il donne naissance à de l'*acide glucique* ($C^{12}H^8O^8,3HO$) ; sous la pression ordinaire, et en présence de l'air, on obtient une quantité moindre de ce dernier acide, parce qu'il se transforme lui-même en *acide apoglucique* ($C^{18}H^{11}O^{10}$). Cette dernière réaction a également lieu, si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique.

f. Action des acides organiques. M. Berthelot est parvenu à combiner le glucose déshydraté avec différents acides organiques, tels que acides benzoïque, acétique, butyrique, stéarique, et les produits qu'il a obtenus, produits qu'il désigne sous le nom générique de *saccharides*, jouissent des propriétés chimiques des corps gras et des éthers composés, de sorte que le glucose se comporte vis-à-vis des acides comme de la glycérine ou de l'alcool. En effet, la combinaison directe de la glycérine et de l'alcool avec les acides s'opère avec élimination d'eau, et les propriétés des deux composants deviennent latentes, et ne peuvent reparaître que par suite de la fixation des éléments de l'eau. Il en est de même du glucose, car les glucosides sont neutres, très-solubles dans l'éther, peu ou point solubles dans l'eau, et ils se dédoublent, en régénérant l'acide et le glucose, lorsqu'ils sont sou-

mis à l'action d'acides puissants, tels que acide sulfurique et acide chlorhydrique. Cependant tous les saccharides provenant du glucose réduisent le tartrate de potasse et de cuivre, comme le glucose libre. Voici les formules qui représentent à la fois la composition et le mode de formation des saccharides glucosiques.



$$\underbrace{C^{84}H^{78}O^{14}}_{\text{Glucose stéarique.}} = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Glucosane [1].}} + \underbrace{2C^{36}H^{36}O^{4}}_{\text{Acide stéarique.}} - \underbrace{2H^{2}O^{2}}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^{28}H^{22}O^{14}}_{\text{Glucose butyrique.}} = C^{12}H^{10}O^{10} + \underbrace{2C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide butyrique.}} - 2H^{2}O^{2}$$

$$\underbrace{C^{36}H^{22}O^{22}}_{\text{Glucose acétique.}} = C^{12}H^{10}O^{10} + \underbrace{6C^{4}H^{4}O^{4}}_{\text{Acide acétique.}} - 6H^{2}O^{2}$$

$$\underbrace{C^{40}H^{18}O^{14}}_{\text{Glucose benzoïque.}} = C^{12}H^{10}O^{10} + \underbrace{2C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} - 2H^{2}O^{2}$$

L'acide tartrique et l'acide citrique se combinent également avec le glucose suivant des lois analogues à celles que suivent les autres acides.

g. Action des bases. La transformation du glucose en acide glucique peut être aussi déterminée par les bases. Si l'on verse de la chaux éteinte dans une dissolution de glucose, une grande quantité de chaux se dissout, et il se forme du glucate de chaux. La dissolution exposée à l'air absorbe de l'acide carbonique, et abandonne la chaux en excès à l'état de carbonate de chaux. Dans la liqueur, on ne trouve alors que le nouveau sel, dont l'acide sera rendu libre par l'acide oxalique. L'oxalate de chaux est insoluble, et l'acide glucique est soluble.

Les dissolutions alcalines bouillantes altèrent le glucose et le brunissent, en donnant naissance à des acides noirs. Cette réaction est bonne à connaître, parce qu'elle sert à découvrir le glucose qui aurait été introduit par fraude dans le sucre ordinaire.

M. Péligot est parvenu à combiner le glucose avec plusieurs bases (chaux, baryte, strontiane, oxyde de plomb) : il a obtenu ainsi des composés nettement définis dans lesquels, le plus sou-

[1] M. Berthelot prépare les saccharides glucosiques avec du glucose déshydraté ($C^{12}H^{12}O^{12}$). Il fait figurer le glucosane dans les formules ci-dessus, pour des raisons purement théoriques, car en éliminant $3H^{2}O^{2}$ au lieu de $2H^{2}O^{2}$, le glucose peut remplacer le glucosane dans les formules.

vent, 3 molécules de base sont combinées avec 2 molécules de glucose anhydre.

h. Action du sel marin : glucosate de sel marin de Calloud. Il existe une combinaison de glucose et de sel marin, qu'on prépare en évaporant au bain-marie une dissolution contenant des proportions équivalentes de sel marin et de glucose : si ce dernier corps est très-pur, la cristallisation du glucosate a lieu presque immédiatement ; dans le cas contraire, elle n'apparaît qu'après très-longtemps. Les cristaux sont hémiédriques, et ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit ; la formule qui représente leur composition est $C^{24}H^{24}O^{24}$,NaCl. Leur dissolution est dextrogyre, et son pouvoir rotatoire varie avec le temps comme celui des dissolutions glucosiques.

On peut aussi préparer ce composé en se servant de sucre de canne. A cet effet, on dissout dans l'eau une certaine quantité de sucre de canne très-pur, et on y ajoute la quantité calculée d'acide chlorhydrique qui est nécessaire pour faire le chlorure de sodium proportionnel au sucre. On abandonne le mélange à froid pendant longtemps (des mois, s'il le faut). On n'a plus qu'à saturer exactement l'acide avec du carbonate de soude et à évaporer.

i. Pouvoir réducteur du glucose : liquide ou réactif de Frommherz pouvant servir au dosage du glucose.

Le glucose réduit facilement certains oxydes. Si l'on chauffe une dissolution de glucose, à laquelle on aurait ajouté, ou de l'azotate d'argent, ou du bichlorure de mercure, ou de l'acétate de cuivre, on obtient de l'argent métallique, ou du calomel, ou du protoxyde de cuivre. La réduction de ce dernier oxyde par le glucose a été régularisée par M. Barreswill, de telle sorte qu'elle sert, non-seulement à découvrir la présence du glucose, mais encore à en déterminer la quantité.

Sous le nom de réactif de Frommherz, on prépare une liqueur bleue intense, en versant du sulfate de cuivre dans une dissolution de potasse et de tartrate de potasse. Cette liqueur, mise en contact avec une très-faible quantité de glucose, se trouble, devient d'abord verdâtre, puis jaune, enfin rouge, et laisse déposer du protoxyde de cuivre : le passage du bleu au rouge est presque immédiat, si l'on élève la température. Le phénomène tient en général à la conversion du bioxyde de cuivre en protoxyde : les différentes colorations que l'on observe, surtout à froid, sont des effets d'hydratation transitoires du protoxyde même. La co-

loration rouge est la dernière, et correspond à la déshydratation du protoxyde.

M. Barreswill a profité de cette réaction pour doser le glucose. A cet effet, il prépare une *liqueur d'épreuve*, en dissolvant à chaud 50^gr de crème de tartre et 40^gr de carbonate de soude dans ½ de litre d'eau; il introduit ensuite dans la dissolution 30^gr de sulfate de cuivre réduit en poudre; après avoir fait bouillir le mélange, il le laisse refroidir, puis il ajoute 40^gr de potasse dissoute dans ¼ de litre d'eau; enfin, il étend la masse avec assez d'eau pour en faire le volume d'un litre; il la fait bouillir de nouveau, et il la conserve dans des flacons imperméables à la lumière. Voici comment on titre la *liqueur d'épreuve* : on détermine, par un essai particulier, quelle est la quantité du glucose nécessaire pour décolorer un volume donné de liqueur chaude; cette détermination faite, on étend la liqueur bleue avec assez d'eau pour que 100^cc de liquide puissent être décolorés exactement par un gramme de glucose. Quand on veut faire un essai, on introduit dans une capsule en porcelaine 100^cc de *liqueur titrée d'épreuve*, qu'on porte à ébullition; on y verse alors peu à peu, à l'aide d'une burette divisée, la liqueur glucosique à essayer. La portion qui aura été versée contiendra un gramme de glucose.

Que devient le glucose après qu'il a subi l'action du réactif de Frommherz? Il devient *acide luomique* = $C^{12}H^{10}O^{20}$, et il est accompagné d'une sorte de gomme $C^{12}H^{13}O^{13}$. (Reichardt.)

Il ne faut pas oublier que plusieurs substances neutres se comportent avec ce réactif précisément comme le glucose : nous citerons le sucre de lait, la *sorbine* de M. Pelouze, la cellulose et le tanin. Il ne faut pas oublier non plus que le glucose, associé à des substances albuminoïdes, est rebelle à l'action du réactif. (Longet.)

k. Action des ferments. Les ferments proprement dits, et toutes les substances qui, par leur altération, peuvent en provoquer le développement (matières albuminoïdes et matières azotées animales), font subir au glucose, tantôt des décompositions, tantôt des métamorphoses. Ces différents phénomènes sont désignés par le nom collectif de *fermentation*; mais quoiqu'ils se rapprochent par le fond, ils se séparent par la forme; en sorte que les changements qu'une substance éprouve sous l'influence des ferments, varient suivant la nature des ferments eux-mêmes : ainsi, nous verrons que le glucose soumis à l'action de la levûre de bière se

décompose en *acide carbonique*, en *alcool*, etc., etc., tandis qu'il se métamorphose en *acide lactique* sous l'action d'une levûre particulière dite *levûre lactique*, etc., etc.

Bien que le glucose cède facilement aux influences décomposantes les plus légères, néanmoins, au point de vue moléculaire, il semble être le plus stable de tous les sucres[1]. Ce qui nous reste à faire connaître appuiera cette remarque.

774. **Sucre de fruits ou sucre incristallisable** (lévulose) : **sa préparation et ses propriétés.** — Sous le nom de *sucre de fruits* ou de *sucre incristallisable*, on désigne une matière sucrée liquide qui existe dans les sucs acides des végétaux, et principalement dans les fruits. Pour l'en extraire, on sature avec de la craie le suc acide du raisin, des groseilles, des prunes, etc., etc., puis on le clarifie avec du blanc d'œuf; par une lente évaporation de la liqueur filtrée, on obtient un résidu d'aspect gommeux, très-déliquescent, insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'alcool à 33° et dans l'eau. La composition de cette matière desséchée à 100° est représentée par $C^{12}H^{12}O^{12}$. Cette formule est la même que celle du glucose anhydre ; mais tandis que le sucre de fruits dévie à gauche le plan de polarisation, le glucose le dévie à droite.

Au-dessus de 100° le sucre de fruits commence à s'altérer, et donne des produits analogues à ceux du glucose. Il y a donc un *lévulosane*, comme il y a un *glucosane*.

Le sucre de fruits a la propriété caractéristique de se transformer partiellement en glucose. C'est ce qui arrive lorsqu'on l'abandonne pendant longtemps à l'air. Les petits grains blancs qui recouvrent les raisins secs et les pruneaux, la granulation cristalline qui se forme spontanément dans les vieilles confitures, sont autant d'exemples de cette transformation.

Soumis à l'action de la levûre de bière, le sucre de fruits fermente beaucoup plus tôt que le glucose, toutes choses égales d'ailleurs, et si, dans une dissolution d'un mélange de glucose cristallisé et de sucre de fruits soumise à l'action de la levûre de bière, on trouve que le glucose disparaît le premier, c'est qu'avant d'entrer en fermentation il passe à l'état de sucre de fruits ou lévulose.

Ce n'est pas seulement dans les fruits que l'on trouve cette

[1] Lorsqu'on verse une dissolution de glucose dans de l'iodure d'amidon obtenu par l'iodure de potassium, l'empois et le chlore, on observe que la couleur bleue s'affaiblit, et qu'à la longue elle disparaît. (Kemper).

espèce particulière de sucre, on la trouve aussi dans la séve ascendante du bouleau, dans la séve descendante de l'érable, dans le miel, dans les mélasses.

M. Buignet a trouvé que le sucre de fruits n'est autre chose que du sucre de canne interverti, qui, ainsi que nous le verrons plus tard, est une association d'une molécule de glucose cristallisable et d'une molécule de sucre incristallisable. Le véritable *lévulose* serait donc le sucre de fruits ordinaire privé de son glucose cristallisable. Les cristaux de glucose qui apparaissent dans le sucre de fruits abandonné à lui-même sont le résultat non d'une transformation, mais d'un dédoublement.

Pour obtenir le sucre véritablement incristallisable, le vrai lévulose, il faudrait traiter le sucre de fruits comme M. Dubrunfaut a traité le sucre de canne interverti, par les acides. Il faudrait dissoudre 100^gr de sucre de fruits dans 1000^gr d'eau et introduire dans la dissolution 60^gr de chaux hydratée : le mélange, d'abord fluide, ne tarderait pas à se prendre en masse. Le tout serait soumis à la presse. La portion liquide serait une combinaison calcaire de glucose cristallisable, la portion solide un composé calcaire de sucre incristallisable ou lévulose. Il serait facile d'isoler ce dernier corps, en décomposant sa combinaison calcaire par l'acide oxalique.

SUBSTANCES SUCRÉES ISOMÈRES DU GLUCOSE ANHYDRE.

775. **Sucre de lait ou lactine : sa préparation et ses propriétés.** — Le sucre de lait a la même composition que le sucre incristallisable et le glucose fondu, dont il diffère par plusieurs caractères parfaitement tranchés.

On prépare cette substance en évaporant le sérum de lait ordinaire (petit-lait). On la trouve dans le commerce sous la forme de grappes grenues : elle cristallise en prismes incolores à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces.

Séchée à 100°, la lactine a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$; à la température de 120°, elle perd un équivalent d'eau sans fondre ; à 150°, elle perd encore un équivalent et demi d'eau, et alors sa formule devient $C^{24}H^{19}O^{19}$.

La lactine est soluble dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante : elle ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther. Voilà déjà un premier caractère qui sert à la dis-

tinguer des espèces précédentes, car le glucose et le sucre incristallisable sont solubles dans l'alcool.

Un équivalent de sucre de lait peut se combiner, si l'on opère à basse température, avec 3 équivalents de potasse ou de soude, et avec un seul équivalent de chaux.

En chauffant à 100° une dissolution de sucre de lait avec quelques centièmes d'acide sulfurique, on trouve que son pouvoir rotatoire dextrogyre augmente considérablement, et qu'il se forme dans le liquide une substance sucrée fermentescible, que l'on a confondue avec le glucose, mais qui en diffère par sa propriété de fournir de l'*acide mucique*, lorsqu'on la soumet à l'action oxydante de l'acide nitrique. (DUBRUNFAUT et PASTEUR.) Cette nouvelle espèce, qu'on pourrait appeler, avec M. Berthelot, *glucose lactique* ou *galactose*, cristallise dans le même système que le glucose ordinaire, et sa dissolution aqueuse perd, en vieillissant, de son pouvoir rotatoire, précisément comme une dissolution de glucose normal. Soumise à l'action des principes albuminoïdes en présence de l'air, la lactine se métamorphose en acide lactique ($C^{12}H^{12}O^{12}$); mais cet acide, agissant à son tour sur la portion de lactine non encore modifiée, la transforme en glucose lactique. De ce moment, apparaissent les phénomènes de fermentation propres à cette dernière espèce de sucre, phénomènes qui varient selon la nature des ferments.

Les acides concentrés colorent la lactine et donnent naissance à des produits ulmiques. L'acide azotique la convertit en acide mucique, acide tartrique et acide oxalique.

Les usages de la lactine sont très-bornés. Les médecins considèrent cette substance comme un adoucissant. Elle est employée comme excipient des médicaments homœopathiques : elle entre dans quelques dentifrices, et sert à la préparation de l'acide mucique, que nous connaîtrons plus tard en parlant des gommes.

776. **Inosine : ses principales propriétés.** — On trouve l'*inosine* dans l'eau où a séjourné pendant quelque temps la chair musculaire des animaux. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire, et ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière, mais elle peut éprouver les fermentations lactique et butyrique. A l'état cristallisé, elle a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12} + 4$ aq; desséchée à 100°, elle devient anhydre.

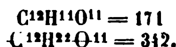
777. **Sorbine : son extraction et ses caractères.** — La *sorbine*, découverte par M. Pelouze, existe dans les baies du sorbier, d'où on l'extrait en évaporant jusqu'à consistance de sirop

et en abandonnant à lui-même le jus des baies, qu'un repos de plusieurs mois aura éclairci.

Les cristaux brunâtres, dissous dans l'eau et traités par un peu de charbon animal, reparaissent, par suite de l'évaporation, avec l'aspect d'octaèdres rectangulaires appartenant au système du prisme rectangulaire droit. Ils sont incolores, durs, croquent sous la dent, et ont un goût sucré, leur dissolution aqueuse est lævogyre, réduit le réactif de Frommherz, résiste à l'action des acides étendus, et ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Abandonnée pendant plusieurs semaines à la température de 40° avec du fromage blanc et de la craie, elle passe facilement à l'état d'acide lactique, qui est son isomère; parfois elle subit en même temps et partiellement la fermentation alcoolique. (BERTHELOT.)

778. **Eucalyne : sa provenance et ses caractères.** — On trouve l'*eucalyne* dans les dissolutions de *mélitose* (*manne d'Australie*) qui ont subi la fermentation alcoolique : elle dérive donc du mélitose. L'eucalyne est une substance sirupeuse faiblement sucrée, qui à + 100° a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ et qui, concentrée dans le vide et à froid, a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12} + 2$ aq. Sa dissolution aqueuse est dextrogyre, n'est pas immédiatement fermentescible sous l'influence de la levûre de bière et n'acquiert pas cette propriété par l'action de l'acide sulfurique. Elle réduit la liqueur de Frommherz. (BERTHELOT.) Par sa composition et la plupart de ses réactions, l'eucalyne rappelle la sorbine.

SUCRE


$C^{12}H^{11}O^{11} = 171$
$C^{12}H^{22}O^{11} = 342.$

Par le mot *sucre*, on désigne généralement le produit de la canne à sucre ou de la betterave. L'énorme consommation de cette substance nous oblige à parler de sa fabrication.

Commençons par le procédé généralement suivi pour extraire le sucre de la betterave.

779. **Extraction du sucre de la racine de betterave.** — L'espèce de betterave que l'on destine à l'extraction du sucre est celle dite de *Silésie* : la plus riche est la variété à collet rose. La culture de cette racine est très-profitable à l'agriculture, en ce sens qu'elle n'appauvrit pas le sol : en effet, le seul produit qui

est enlevé aux champs où elle a été cultivée se compose de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (sucre) : or, la plante trouve toujours en abondance de ces principes ailleurs que dans les engrais. Tout ce que la betterave renferme d'azote ou de principes minéraux reste ou retourne dans le sol ; en sorte que celui-ci n'en est pas épuisé. En effet, la portion effilée de la racine, qui atteint souvent la longueur de 2 mètres, reste dans la terre, l'ameublit et la rend perméable ; les feuilles et tout ce qui n'est pas matière sucrée, s'ajoutent directement ou indirectement aux engrais ; ce qui manque contribue à alimenter le bétail et à produire de la force, de la chair et de la graisse. La culture de la betterave n'est utile qu'autant qu'elle entre dans un assolement, et qu'elle se reproduit par conséquent à longs intervalles dans la même localité. S'il en était autrement, les insectes et les plantes parasites, vivant aux dépens de la betterave, prendraient un grand développement et compromettraient gravement les récoltes.

On arrache les betteraves lorsqu'elles ont acquis tout leur développement, et on met à part celles qui sont endommagées et toute la partie de la racine qui, étant sortie de terre, portait des feuilles. Les betteraves endommagées ne se conservent pas ; la partie de la racine qui porte des feuilles est fibreuse, résistante, et renferme au centre une moelle qui ne contient que des sels et point de sucre. Les betteraves, ainsi émondées, sont transportées dans des *silos*, où elles séjournent jusqu'au moment où elles seront soumises au traitement que nous allons décrire.

Après avoir nettoyé et lavé les betteraves, on les soumet à l'action d'une râpe, ou *cylindre dévorateur*, semblable, à quelques égards, à celui qui sert pour l'extraction de la fécule. La pulpe est renfermée dans des sacs en tissu de laine, que l'on empile en y intercalant des plaques ou claies métalliques ; on comprime d'abord ces piles avec une presse à vis ; ensuite on les fait passer sous une presse hydraulique, où elles subissent une pression plus considérable, mais toujours graduelle. On retire ainsi 75 à 80 parties de jus pour 100 parties de betterave. Ce liquide s'altère rapidement, et facilite le dévelopement des ferments [1].

[1] Voici la composition moyenne du jus de betterave :

Eau	83,5
Sucre	10,5
Matières albuminoïdes	1,5
— organiques et sels minéraux	4,5
	100,0

On se hâte de l'épurer pour le concentrer ensuite à l'aide de l'évaporation.

Comme il ne nous appartient pas de faire l'historique des perfectionnements apportés à la fabrication du sucre de betterave, nous décrirons le procédé de M. Rousseau, qui est le plus suivi, et nous en indiquerons seulement quelques autres qui nous paraissent destinés à prendre place parmi les procédés industriels.

Pour épurer (déféquer) le jus, on le chauffe à 55°, et on le fait entrer dans une chaudière à double fond (*fig.* 212).

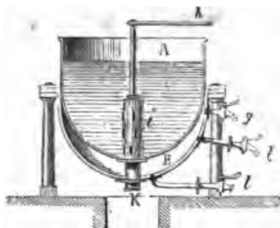


Fig. 212. — Chaudière à double fond pour la défécation du jus de betterave.

A capacité destinée à contenir le liquide sucré.
B double fond.
f tube communiquant avec un générateur et amenant la vapeur dans le double fond.
g tube qui permet la sortie de l'air dès la première arrivée de la vapeur.
l tube de sortie pour l'eau provenant de la vapeur condensée.
*hi*K robinet d'écoulement pour le liquide de la chaudière A.

Pour chaque mille litres, on ajoute peu à peu 130 à 140 litres d'eau, tenant en suspension à peu près 25 kilogrammes de chaux; le mélange est chauffé à environ 95°. Il se forme des écumes d'une couleur verdâtre, et le liquide s'éclaircit; celui-ci est ensuite soutiré par le robinet *hi*K et filtré sur du noir animal en grains. Le jus limpide, mais légèrement jaune, est porté dans une seconde chaudière à déféquer, semblable à la précédente et communiquant avec une source de gaz acide carbonique (*fig.* 213).

Avant de dire ce qui doit s'y passer, examinons ce qui a eu lieu dans l'autre chaudière.

L'addition d'une grande quantité de chaux au jus a pour objet, non-seulement de coaguler et de rendre insolubles les substances étrangères au sucre, mais de former une combinaison

avec le sucre lui-même. Celui-ci, combiné avec la chaux (sucrate de chaux), résiste mieux aux causes d'altération et donne moins de déchet dans le courant du travail.

C'est donc du sucrate de chaux qui se trouve dans la chaudière O. On se propose de le décomposer par l'acide carbonique;

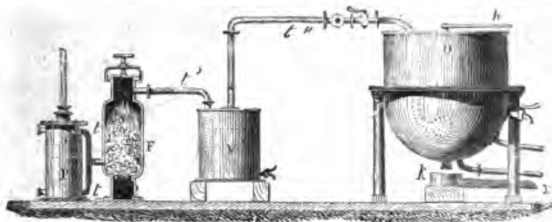


Fig. 213. — Appareil pour décomposer le sucrate de chaux à l'aide de l'acide carbonique.

cet acide formera du carbonate calcaire avec la chaux, et le sucre deviendra libre.

A cet effet, au moyen de la pompe P, on lance de l'air par le tube *tt*, au-dessus de la grille du four clos F, chargé de charbon de bois et de coke. Il se forme de l'acide carbonique qui, par *t'*, passe dans le vase laveur V, où il dépose les cendres qu'il entraîne : de là il se dirige par le tube *t''* terminé en pomme d'arrosoir, dans la chaudière O. Comme le sucrate de chaux est visqueux, il donne lieu à une mousse fort abondante; mais à mesure que sa décomposition avance, la mousse diminue, et enfin elle cesse de se produire. Dès que la saturation est complète et que toute viscosité a disparu, on porte à l'ébullition le liquide trouble pour dégager l'excès d'acide carbonique; on le fait ensuite couler par le robinet K (que fait mouvoir la tige *h*), et il se jette ainsi sur un filtre à noir animal. Le carbonate de chaux qui est suspendu dans le liquide, étant grenu, n'entrave point la filtration.

Le jus, presque incolore, est conduit aux chaudières d'évaporation qui sont chauffées à l'air libre par une grille tubulaire maintenue à 3 centimètres du fond, et dans l'intérieur de laquelle circule de la vapeur.

Comme l'altération du sirop (jus concentré) est d'autant plus grande que la température est plus élevée et plus prolongée, ce mode d'évaporation a été remplacé par l'évaporation dans le vide.

Dans ce cas, la concentration étant plus prompte et la chaleur moins élevée, les causes de déchet sont amoindries.

Dès que le sirop marque 31° ou 35° à l'aréomètre, il est versé une seconde fois sur des *filtres à noir*, d'où il sort blanc et limpide ; on le soumet ensuite à une nouvelle cuite. Lorsque, par certains indices [1], on juge que cette cuite est suffisante, on fait passer le sirop dans un *rafraîchissoir*, ou dans un *réchauffoir*, suivant qu'il a été cuit à l'air libre ou dans le vide. Dans ce dernier cas, on doit élever à 80° la température du sirop, car n'étant pas très-chaud lorsqu'il sort de l'appareil d'évaporation, il commencerait à cristalliser de suite, ce qui serait un inconvénient. Dès que la température est descendue à 55° ou à 50°, on verse le sirop dans de grandes formes coniques en terre cuite ou en métal, posées sur leur pointe qui est percée et bouchée avec un tampon de linge mouillé. Des cristaux apparaissent bientôt; ils augmentent de telle sorte, qu'après vingt-quatre à trente-six heures la cristallisation est terminée : on enlève le tampon et on opère ainsi l'*égouttage*.

Quelle que soit la durée de cette dernière opération, une certaine quantité de sirop reste toujours dans la masse cristalline. Ce sirop, qu'on appelle *mélasse*, lui communique une teinte jaune et l'empêche de sécher. On écarte ce double inconvénient par le *clairçage*. Cette opération consiste à remplacer la mélasse par de la *clairce*, c'est-à-dire par une dissolution concentrée du sucre pur. Pour cela on verse sur chaque pain, encore contenu dans sa forme, une certaine quantité de clairce : à mesure que celle-ci pénètre dans le pain, elle chasse devant elle la mélasse et la force à s'égoutter; comme on verse de la clairce plusieurs fois de suite, on finit par obtenir une épuration complète du sucre. Les pains sont alors retirés de leurs formes, puis desséchés dans des étuves.

Les premières mélasses (sirop d'égout et de clairce) sont fluides et peuvent subir successivement quatre et même cinq cuites, en donnant chaque fois des cristaux faciles à égoutter. Leur clairçage est également facile, si on l'opère au moyen de l'ingénieux appareil à force centrifuge, inventé par M. Seyrig.

Comme cette invention a rendu un véritable service à l'in-

[1] On reconnaît que la *cuite* est terminée, lorsque, après avoir déposé une goutte de sirop entre le pouce et l'index, si l'on écarte brusquement les deux doigts, on observe un fil qui se casse et se replie sur lui-même en formant un crochet. C'est ce que l'on appelle l'*épreuve au crochet*.

dustrie sucrière, nous croyons utile d'en dire quelques mots.

Depuis nombre d'années, certains blanchisseurs remplacent par une vive rotation le *tordage* des étoffes mouillées : de cette manière; l'eau interposée dans les mailles des tissus est chassée au loin par la force centrifuge.

L'idée fondamentale de l'invention de M. Seyrig est la même que celle de l'appareil des blanchisseurs. La coupe verticale suivant l'axe (*fig.* 214) va le montrer.

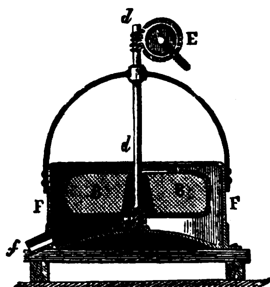


Fig. 214. — Appareil à force centrifuge de M. Seyrig.

L'axe *dd* se meut, en vertu de l'engrenage E, avec une vitesse de 1200 tours à la minute. Il entraîne dans son mouvement de rotation la cage en bronze BB. Supposons que celle-ci soit pleine d'une matière solide, imprégnée d'un liquide quelconque : il est évident que ce liquide, par l'action de la force centrifuge, jaillira au dehors à travers les parois de la cage, ira se jeter contre l'enveloppe en fonte FF, et s'écoulera par *f*. C'est ce qui arrive, lorsqu'on y met du sucre non encore égoutté. En une minute, cet égouttage forcé épure mieux les sucres de deuxième, troisième et quatrième cuites, que ne pourrait le faire, en 15 jours, l'égouttage spontané, marchant dans les meilleures conditions. On peut, sans désemparer, effectuer un ou deux, et même trois clairçages, si l'on introduit autant de fois de la clairce de plus en plus pure dans la cage BB.

Au dire de M. Payen, on parvient ainsi à égoutter et à claircer trois fois le sucre dans l'espace de 5 minutes, tandis qu'autrefois les mêmes opérations auraient duré de 18 à 45 jours, suivant la viscosité du sirop.

La fabrication du sucre de betterave, telle que nous venons de

la décrire, résume tous les perfectionnements que l'on a introduits dans cette industrie depuis sa naissance : aussi la quantité des mélasses y est-elle très-restreinte, la marche des opérations rapide, les produits très-beaux. De ces trois avantages, le plus important est le premier, parce qu'il se rattache à une plus grande production. Tout le sucre qui se modifie pendant les cuites, et toute cette portion qui est rendue incristallisable par son association intime avec le sucre altéré, constituent une perte pour le fabricant. Or, le déchet est singulièrement réduit, lorsqu'on pratique les procédés perfectionnés. Nous en verrons le motif quand nous en serons à l'étude des propriétés chimiques du sucre ordinaire.

M. E. Rousseau a proposé une nouvelle méthode de défécation des jus sucrés, que nous allons décrire succinctement. On chauffe le jus sucré dans une chaudière avec $\frac{1}{1000}$ de sulfate de chaux naturel. Toutes les matières coagulées se réunissent en écume compacte. Le jus clair est ensuite agité avec le peroxyde de fer hydraté. Après la séparation de l'oxyde, il ne reste plus qu'à cuire.

Le peroxyde de fer hydraté doit être à l'état de pâte consistante, dont un litre pèse 1 kilogramme 145 grammes environ et contient 70 à 80 0/0 d'eau. La quantité qui doit être employée ne dépasse pas comme limite extrême 8 à 10 0/0 du jus, ce qui revient à 2 0/0 environ de matière solide.

Le sulfate de chaux coagule les principes albuminoïdes. Le peroxyde de fer brûle les matières colorables et les élimine en même temps que le peu de sulfate de chaux qui resterait dissous dans le liquide.

La défécation, la décoloration et la stabilité du jus épuré étant ainsi assurées, l'emploi du charbon animal devient sinon inutile, du moins peu important.

780. **Aperçu du procédé de M. Maumené.** — Ce procédé ressemble essentiellement à celui de M. Rousseau (779), à cela près que le saccharate de chaux se fait à froid, et que le composé étant très-basique (5 à 6 de chaux pour 100 de jus), se conserve pendant dix à douze mois : dès lors l'extraction du jus qui doit servir pour toute la campagne peut être faite au début de celle-ci, et il devient possible de prolonger les travaux de cuite pendant toute l'année, c'est-à-dire trois fois plus longtemps que par les procédés ordinaires. En outre, le saccharate de chaux basique étant inaltérable, le sucre qu'il abandonnera par suite de l'ac-

tion de l'acide carbonique, pourra être cuit et amené à cristallisation sans formation de mélasse et sans coloration, puisque ces deux incidents fâcheux proviennent de la présence de sucre altéré qui ne peut se former dans le saccharate basique. Les conséquences que promet le procédé de M. Maumené sont : 1° prolongement de la campagne et régularisation des travaux pendant toute l'année ; 2° point de formation de mélasses ; 3° énorme économie de noir d'os, car les sirops ne renfermant pas de sucre altéré, n'ont guère besoin d'être décolorés. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, p. 23, 3e série.)

781. **Aperçu du procédé de M. Kessler.** — M. Kessler propose d'extraire le sucre de la betterave. 1° Par déplacement du jus et non par pression. 2° Déféquer avec la magnésie, et si une seconde défécation est nécessaire, se servir d'un excès de chaux. 3° Séparer l'excès de chaux, non par l'acide carbonique, mais par l'acide oléique.

Bien que l'emploi des acides gras dans l'industrie sucrière ne soit pas nouveau, cependant, la manière dont opère M. Kessler paraît garantir le succès qu'on n'a pas atteint avant lui. Voici comment il procède.

A de la poudre grossière de coke ou de grès on ajoute à sec et à froid, 15 0/0 d'acide oléique. On charge de ce mélange un filtre et l'on passe dessus le jus calcaire. Le sirop entre alcalin, et sort neutre ; le savon calcaire reste en place. Dès que le filtre se fatigue et que le sirop devient alcalin, on révivifie le filtre avec un peu d'acide chlorhydrique. Il se forme du chlorure de calcium soluble, et l'acide oléique reste. Si le filtre s'obstrue par des dépôts étrangers, on le remplit d'eau, et en mettant la partie supérieure de son contenu en suspension, puis décantant la boue, on le dégorge avec rapidité.

L'usage de cet appareil remplace la saturation par l'acide carbonique. Il permet de pousser très-loin l'évaporation des sirops, et de clarifier du même coup la liqueur et de séparer la chaux.

782. **Extraction du sucre de canne.** — Aux colonies, on extrait généralement le sucre du roseau nommé *arundo saccharifera*, et notamment de la canne d'Otaïti. Cette plante est une graminée qui contient plus de sucre et moins de matières étrangères que les autres plantes saccharifères. Voici la composition moyenne de la canne fraîche.

Eau	71,04
Sucre	18,00
Ligneux	9,56
Principes albuminoïdes	0,55
Principes gras	0,37
Sels et silice	0,48 [1]
	100,00

Lorsque la canne a pris tout son développement (ce qui a lieu au bout de 12 à 15 mois), elle a la forme d'une tige ronde, droite, de 3 à 4 mètres de hauteur et de 3 à 4 décimètres de diamètre. Elle porte des nœuds séparés régulièrement les uns des autres par une distance de 8 à 12 centimètres. De son sommet s'élance un jet allongé (*flèche*) terminé par des fleurs sous forme d'une panicule argentée.

Pour faire la récolte, on coupe la tige très-près de la racine, on lui enlève la flèche, les feuilles du sommet et les quatre premiers nœuds du haut [2], puis on la soumet à une presse à trois cylindres verticaux en fonte, chauffés à l'intérieur et mus par un cours d'eau, ou par le vent ou par la vapeur. Sa pression étant lente et croissante, le jus (*vesou*) s'écoule avec facilité et en grande abondance.

Au moyen de cette presse (inventée par M. Payen), on obtient 60 à 65 kilogrammes de jus pour 100 kilogrammes de canne, tandis que par les anciens moulins on en extrait à peine 50.

Le jus, en sortant de la presse Payen, coule par une rigole dans un bassin à double fond, où il est chauffé au-dessus de 50°, pour qu'il ne s'altère pas : de ce bassin, il passe dans la chaudière à déféquer [3], ensuite dans un filtre à noir en grains. En sortant du filtre, le jus marque 9° (Baumé) : on le concentre jusqu'à 16°, en le faisant couler sur un *serpentin condenseur*, chauffé par la vapeur des chaudières à cuire dans le vide ; puis on l'introduit dans ces mêmes chaudières, où il est encore concentré

[1] Les cendres analysées par M. Berthier sont formées :

de silice	68
alcali	22
chaux	10
	100

[2] Cette dernière partie retranchée sert à faire des boutures et alimenter les animaux.

[3] La quantité de chaux qu'on emploie aux colonies pour la défécation ne dépasse guère 0,3 pour 1000 de jus.

jusqu'à 25°. On le filtre sur du noir et on le rentre dans les mêmes chaudières où il se concentrera de nouveau jusqu'au point qui correspond à l'essai au *crochet*. Le reste de la fabrication est pareil à ce que l'on pratique pour le sucre de betterave.

Depuis quelques années on applique aux colonies, une ancienne idée de Proust relative à la défécation du vesou, à l'aide de l'acide sulfureux. Seulement au lieu de cet acide à l'état de gaz on se sert de bisulfite de chaux à la dose de $\frac{1}{100}$; mais pour que la réussite soit assurée, il est indispensable que la défécation au bisulfite soit toujours accompagnée par un excès de chaux, et que les sirops aient toujours une réaction alcaline.

783. **Raffinage du sucre.** — Bien qu'une partie du sucre de canne soit consommée à l'état brut (cassonade), néanmoins il doit être raffiné, ainsi que le sucre de betterave, avant d'être livré à la consommation [1]. A cet effet, les raffineurs le mêlent avec du sucre indigène, pour détruire l'acidité de l'un par l'alcalinité de l'autre [2]. Le mélange (assorti d'après les nuances et les différentes qualités des sucres bruts) est introduit dans une chaudière où se trouve l'eau chaude qui doit le dissoudre. On verse dans la dissolution 5 kilogrammes de noir animal pour chaque quintal de sucre, et on pousse le liquide à l'ébullition ; on ajoute ensuite du sang (1 à 2 pour 100 de sucre) délayé dans 5 fois son volume d'eau.

Le sérum du sang, qui peut être considéré comme une dissolution de blanc d'œuf, se comporte comme ce dernier lorsqu'il est exposé à la chaleur. Il se coagule et forme une espèce de réseau qui emprisonne dans ses mailles toute parcelle solide que le liquide tient en suspension ; d'un autre côté, le noir animal absorbe les matières colorantes, aromatiques et calcaires.

La dissolution bouillante passe dans des caisses rectangulaires en cuivre, où se trouvent un grand nombre de chausses en toile pelucheuse et disposées de telle sorte, que la filtration s'opère sur une grande surface et de dehors en dedans. Le noir qui

[1] D'après les expériences de M. Péligot, les sucres bruts qui, sous le nom de *bonne quatrième*, servent le plus aux transactions commerciales, ne renferment en moyenne que 93 0/0 de sucre réel.

[2] Outre que ces cassonades ne peuvent pas renfermer de chaux, la quantité qu'on en met dans le *vesou* étant minime, elles éprouvent pendant le transport une légère fermentation qui les rend un peu acides, et altère en même temps une certaine portion de sucre. Aussi est-il rare que la cassonade ne réduise quelque peu le réactif de Frommherz.

reste dans les caisses est lavé et vendu comme engrais sous le nom de *noir de raffineries* [1].

La liqueur sucrée limpide et encore chaude est soumise immédiatement à une nouvelle filtration à travers le *noir en grains*, puis le sirop, presque complétement décoloré, est amené dans les chaudières de cuite, où il se concentre sous la double influence de la chaleur et du vide. Les opérations ultérieures sont, à quelques détails près, semblables à celles que nous avons décrites en parlant de la fabrication du sucre de betterave ; cependant le *clairçage* est remplacé par le *terrage*. Voici en quoi consiste cette dernière opération.

Lorsque l'égouttage est terminé, un ouvrier laboure la base du cône de sucre (la patte) qui est encore contenu dans la forme, et y dépose une couche de sucre très-blanc : il couvre ensuite cette couche avec une galette d'argile détrempée avec de l'eau et épaisse de 2 à 3 centimètres. L'eau de l'argile s'infiltre dans le cône et se sature de sucre pur : cette dissolution saturée pénètre de plus en plus dans la masse cristalline, et chasse devant elle le sirop coloré (mélasse) dont cette dernière est mouillée. Après 7 à 8 jours de terrage, la pâte argileuse a pris de la consistance, et l'on peut alors la détacher assez facilement : un second terrage suffit pour donner le sucre que l'on appelle *raffiné*.

Quelquefois, certains morceaux de sucre rendent l'eau trouble et presque laiteuse. Cela est dû à de l'argile, et par conséquent à un mauvais terrage. En effet, cet inconvénient n'a jamais lieu avec des sucres qui sont sortis de certaines raffineries, où l'on a la bonne habitude d'interposer un linge mouillé entre la base du cône et la pâte argileuse.

784. **Propriétés du sucre.** — Le sucre pur, quelle qu'en soit la provenance [2], cristallise en prismes rhomboïdaux obliques

[1] D'après M. Corenwinder le pouvoir décolorant du noir employé dans les raffineries est corrélatif de son pouvoir d'absorption de la chaux.

L'affaiblissement du pouvoir décolorant du charbon tient à l'obstruction de ses pores par la chaux des sirops.

Jusqu'à présent les différents moyens de révivification n'ont pu empêcher l'affaiblissement du pouvoir décolorant.

M. Ed. Beanes paraît prévenir l'affaiblissement, en faisant absorber par le noir usé, sec et chaud du gaz chlorhydrique, ensuite il mêle du noir usé, mais non traité, et obtient ainsi un mélange qui abandonne à l'eau du chlorure de calcium et non du phosphate. On recalcine ensuite la masse.

[2] Le sucre est tiré principalement de la betterave et de la canne; mais il en existe aussi dans la tige du maïs, les noix de coco, les châtaignes, la séve du palmier, de l'érable, du bouleau, dans les melons, les patates douces, les carottes, les citrouilles, les ananas, et dans la plupart des fruits des tropiques.

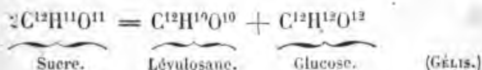
hémiédriques : sa densité est 1,60 ; il est incolore, inodore et transparent; c'est ainsi qu'il se présente lorsqu'il porte le nom de *sucre candi*. Le sucre en pain est formé de petits cristaux agglomérés dont il ne serait pas aisé de démêler la forme. Soumis au choc ou à la friction, il devient phosphorescent ; râpé, il acquiert un léger goût de sucre brûlé, occasionné probablement par la chaleur que dégage le frottement. Une partie d'eau froide dissout 3 parties de sucre ; l'eau chaude en dissout une quantité plus considérable. Le sucre est insoluble dans l'alcool absolu froid, et se dissout dans 4 parties d'alcool à 83° centésimaux. Ses dissolutions dévient à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée, et leur pouvoir dextrogyre ne varie pas sensiblement avec la température.

a. Action de la chaleur. Lorsqu'on soumet le sucre à une température graduellement croissante, il fond vers 160° en un liquide visqueux et incolore qui, refroidi, présente une masse transparente vitreuse.

Chauffé au-dessus de 160°, le sucre fond en un liquide visqueux, qui, en se refroidissant, se solidifie en une masse vitreuse transparente : c'est le *sucre d'orge*. Le temps rend opaque cette masse vitreuse, par suite d'une cristallisation radiée qui part de la circonférence et va au centre. Ce changement est un phénomène moléculaire, une espèce de dévitrification sans formation d'aucun nouveau produit. Le sucre d'orge opaque a la même composition que le sucre d'orge vitreux. Les confiseurs retardent ce changement en ajoutant un peu de vinaigre au sucre fondu.

Si l'on entretient pendant longtemps le sucre en fusion à 180°, il devient incristallisable et lævogyre.

Cependant ce n'est pas du glucose. A cette température le sucre se dédouble ; une moitié perd de l'eau en la cédant à l'autre moitié qui se change en glucose, tandis qu'il se forme en même temps une nouvelle substance, la *lévulosane*, corps infermentescible, faiblement dextrogyre, et pouvant, sous l'action des acides, passer à l'état de glucose. Voici comment on en explique la formation.



$$2C^{12}H^{11}O^{11} = C^{12}H^{10}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Sucre. Lévulosane. Glucose. (GÉLIS.)

Le sucre chauffé jusqu'à 215° perd de l'eau et se transforme

en *caramel*, qui, suivant les recherches de M. Gélis, paraît être formé de trois corps distincts :

La caramélane...... = $C^{12}H^9O^9$
Le caramélène...... = $C^{36}H^{24}O^{24}$
La caraméline...... = $C^{96}H^{50}O^{50},HO$

Le caramel et le sucre lui-même, chauffés au-dessus de 215°, se décomposent, dégagent de l'eau, de l'hydrogène carboné, de l'acide acétique, des substances goudronneuses, et laissent pour résidu un charbon poreux et brillant. Dans la partie goudronneuse, M. Reichenbach a trouvé un principe amer, l'*assamare*, qui a l'aspect d'un liquide sirupeux, de couleur jaune-rougeâtre, très-déliquescent, et dont la composition correspond à la formule ($C^{24}H^{13}O^{13}$) : le pain grillé doit son amertume à la présence de l'assamare.

b. Action des acides. Le sucre qui subit l'action des acides minéraux étendus et chauds [1] change presque immédiatement le sens de son pouvoir rotatoire et devient lævogyre ; il porte alors le nom de *sucre interverti*, qui est un mélange à équivalents égaux de glucose de raisin dextrogyre et de glucose de fruits lævogyre. (DUBRUNFAUT.)

Le sucre interverti, mélange d'équivalents égaux de glucose et de lévulose, une fois réduit à la consistance de sirop et puis abandonné à lui-même, laisse déposer des cristaux de glucose ; mais ce phénomène n'a lieu que sous l'influence de la lumière ; M. Scheibler affirme que le sirop de sucre interverti ne se dédouble jamais lorsqu'il est à l'*abri de la lumière*. Si donc, ajoute-t-il, les abeilles aiment à travailler dans l'obscurité et souillent avec tant de soins les regards en verre qu'on essaye de pratiquer dans la ruche, c'est que leur instinct leur a appris que la lumière favorise la cristallisation du miel dans les cellules, par conséquent sa solidification, ce qui ne peut manquer de nuire au couvain, sinon de compromettre son existence.

L'intervention du sucre de canne, propre aux fruits, a été

[1] Les acides employés à froid, à des doses même supérieures à celles nécessaires pour la défécation du jus, n'intervertissent nullement le sucre qu'il renferme, et il suffit par conséquent de les saturer par une base avant de les chauffer pour éviter ce genre d'altération.

Au contraire, les acides arrêtent la fermentation visqueuse. Ils agissent comme antiseptiques puissants et s'opposent ainsi à la production de la substance glaireuse, principale cause du mauvais travail dans la sucrerie ; ils empêchent en outre la destruction du sucre par les ferments dont l'action commence dès que la râpe a déchiré les cellules de la racine. (KESSLER-DEVIGNES.)

attribuée à l'action des acides des fruits, mais d'après les expériences de M. Buignet, elle est due à une substance azotée, sorte de ferment glucosique.

Il est inutile de parler de l'action des acides concentrés sur le sucre, puisque, après l'avoir interverti, les effets de leur action ultérieure sont les mêmes que ceux auxquels ils donnent lieu lorsqu'ils agissent sur le sucre de fruits et le glucose.

c. *Action des bases et des chlorures alcalins.* Les alcalis et les oxydes terreux se combinent avec le sucre et forment des sucrates, qui sont plus stables à chaud que les composés correspondants du glucose. En effet, si l'on chauffe une dissolution de sucre à laquelle on aurait ajouté de la potasse, elle ne se colore pas, tandis que le contraire arrivera si l'on opère avec du glucose ou avec du sucre incristallisable [1].

Les sucrates les plus importants sont ceux de chaux et de baryte, à cause du rôle qu'ils peuvent jouer dans la fabrication du sucre de betterave. On ne connaît qu'un sucrate de baryte ($BaO,C^{12}H^{11}O^{11}$), tandis que l'on connaît deux sucrates de chaux. Celui que l'on obtient, en faisant digérer dans une dissolution de sucre de la chaux éteinte, est un sucrate de la formule $CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$, qui a la curieuse propriété de se troubler à chaud, de devenir presque gélatineux, et de reprendre, en se refroidissant, sa fluidité et sa transparence. C'est qu'à chaud il se décompose en sucre qui devient libre dans la liqueur et en un sel basique insoluble de la formule $(CaO)^3,C^{12}H^{11}O^{11}$: ce sel basique se redissout dans la liqueur sucrée devenue froide, et reproduit le sucrate soluble primitif. (PÉLIGOT.)

Ces sucrates jouissent de la propriété de dissoudre des oxydes et même des sels par eux-mêmes insolubles, le carbonate de chaux, par exemple. Cela explique pourquoi, en présence du sucre, certains oxydes métalliques ne peuvent être précipités de leur dissolution par les alcalis.

Le sucrate de plomb est bibasique ($C^{12}H^9O^9,2PbO$) ; ce qui autorise à croire que la véritable formule du sucre est $C^{12}H^9O^9,2HO$.

Le sucre réduit à chaud les mêmes sels solubles que réduit le

[1] On a profité de cette différence pour s'assurer si les cassonades sont fraudées avec du glucose. Il suffit qu'elles en contiennent 5 0/0 pour que la coloration soit fort intense. Il y a des cas cependant où cette coloration ne prouverait point la fraude, car le sucre de canne qui aurait été chauffé environ à 200° présenterait encore la même réaction, quoiqu'on n'y eût pas ajouté la moindre portion de glucose. C'est ce qui arrive pour les cassonades qu'on a soumises à une certaine opération à l'effet de les rendre moins colorées.

glucose ; et, comme son action est beaucoup plus lente, on peut croire qu'elle ne se manifeste qu'après que le sucre s'est modifié sous l'influence de l'ébullition ; en effet, le réactif de Frommherz n'est attaqué par le sucre qu'à la suite d'une ébullition très-prolongée ou par un très-long contact.

Le sucre se combine aussi avec des matières salines, entre autres avec les chlorures alcalins. Le sucrate de chlorure de sodium est très-déliquescent, et a pour formule $NaCl,2C^{12}H^{11}O^{11}$.

En distillant dans une cornue de grès un mélange formé de 1 partie de sucre et de 8 parties de chaux vive, on obtient de l'*acétone* $C^6H^6O^2$ et du métacétone C^6H^5O.

d. Action des ferments. Enfin, sous l'influence des ferments, le sucre se comporte comme le glucose et le sucre de fruits, parce qu'il ne réagit qu'après avoir subi une modification moléculaire. Grâce aux expériences de M. Mitscherlich et de M. Dubrunfaut, il ne reste plus le moindre doute à cet égard [1]. Le sucre ordinaire n'entre en fermentation qu'après être passé à l'état de *sucre interverti* [2].

e. Action de l'eau et de la chaleur. Le sucre de canne chauffé à 160° avec de l'eau dans un tube scellé se décompose en acide carbonique et en charbon. Il se forme également de l'acide formique et un peu d'acide succinique.

1 M. Dubrunfaut a constaté qu'une dissolution de sucre, bouillie pendant 48 heures avec $\frac{1}{2}$ équivalent de chaux, n'a pas subi la moindre altération, tandis qu'une pareille dissolution, bouillie sans chaux, toutes choses égales d'ailleurs, ne contenait plus de sucre après 12 heures d'ébullition.

2 Suivant M. Béchamp, une dissolution de sucre pur dans l'eau distillée ne s'altère et ne passe à l'état de glucose qu'autant qu'il s'y développe des mycodermes : si la dissolution renferme des substances délétères pour ces êtres, ou bien si l'air qui se trouve en contact avec la dissolution sucrée est dépourvu de germes de ces mêmes êtres, la conservation du sucre est indéfinie.

Un peu de créosote, de sulfite ou de bisulfite de soude, de bichlorure de mercure, de chlorure de zinc conservent la liqueur sucrée.

Le même observateur admet toutefois que les *moisissures*, *microphytes et microzoaires* n'intervertissent pas l'eau sucrée en tant qu'êtres vivants, mais en vertu d'un ferment soluble qu'ils sécrètent tant qu'ils sont en vie, et qui paraît être analogue à celui que l'auteur constate dans les parties colorées (non vertes) des plantes.

Il appelle zymase le ferment des moisissures, cependant il intervertit le sucre de canne et n'a aucune action sur la fécule et sur les glucosides. La température de 60 à 70° annihile sa puissance.

L'*anthozymase*, ou zymase des fleurs, ne diffère de la zymase que par une moindre énergie.

Les fruits ont aussi leurs ferments solubles, et les baies du mûrier blanc en renferment un particulier qui réunit aux propriétés communes de la zymase d'autres qualités qui lui sont propres. La *moroxymase* (morus-zymase), saccharifie le sucre de canne et la fécule aussi : il participe donc de la zymase et de la diastase ; cependant la saccharification de la fécule est assez lente.

L'amidon, la gomme, le sucre de lait, étant chauffés à 170° pendant 5 heures avec de l'eau, se décomposent en acides formique, carbonique et charbon. C'est la gomme qui donne le plus de charbon : elle donne en outre un acide particulier non encore étudié. (Lœw.)

785. **Théorie de la fabrication du sucre déduite des propriétés de cette substance.** — Les propriétés que nous venons de passer en revue nous expliquent toute la partie théorique de la fabrication du sucre. Nous avons vu, en effet, que le meilleur procédé de fabrication est celui qui fait intervenir un excès de chaux, car cette terre alcaline, outre qu'elle n'altère aucunement le sucre par elle-même, le met à l'abri de l'action décomposante de l'eau et de la chaleur. C'est encore pour amoindrir les effets fâcheux de l'action prolongée de ces deux agents, que l'on évapore les sirops dans le vide. Par ce moyen, la concentration se fait plus rapidement et à une plus basse température. Nous comprenons maintenant pourquoi on chauffe à 55° le vesou et le jus de betterave immédiatement après leur extraction : c'est que cette température est suffisante pour paralyser l'action que les principes albuminoïdes du jus exerceraient sur la matière sucrée. Malgré toutes ces améliorations, on n'évite pas tout à fait la formation des mélasses. Ainsi, la concentration des sirops ne pourra se faire qu'à l'aide de la chaleur, et l'on n'empêchera pas que la quantité de sucre contenue dans le jus de la canne et de la betterave ne soit très-faible relativement à la quantité d'eau. Quoi qu'on fasse, l'eau et la chaleur réunies altéreront toujours le sucre dans une mesure quelconque. Ajoutons que, dans le *vesou* autant que dans le jus de la betterave, il existe des sels, et notamment des chlorures ; or, nous savons que ces substances donnent naissance, en se combinant avec le sucre, à des composés déliquescents : ce sont précisément ces composés qui constituent, pour ainsi dire, la base inévitable des mélasses, distraient une partie de sucre non altéré, et empêchent une autre partie de cristalliser. Cela explique pourquoi la moitié du poids de la mélasse est représentée par du sucre cristallisable. On conçoit enfin pourquoi les cassonades des colonies renferment souvent des sucres incristallisables, et pourquoi elles ont parfois une légère réaction acide. C'est qu'on évite difficilement que de faibles quantités de matières azotées animales n'entrent dans les cassonades avant leur emballage. Sous l'influence prolongée de l'humidité et de la chaleur, ces matières azotées développent des fer-

ments qui provoquent des fermentations acides dont les produits agissent à leur tour sur une portion de sucre non altéré et l'*intervertissent*.

SUBSTANCES ISOMÈRES DU SUCRE.

Les substances isomères du sucre dont nous allons parler sont difficilement fermentescibles au contact de la levûre de bière, presque inaltérables à 100° par les alcalis et par la liqueur de Frommherz. Soumises à l'influence des acides étendus, elles se changent en sucres nouveaux, facilement fermentescibles et appartenant à la famille des glucoses ; séchées à 130°, elles ont toutes la formule du sucre : $C^{12}H^{11}O^{11}$.

786. **Mélitose. Manne d'Australie.** — Le *mélitose* est une exsudation sucrée de diverses espèces d'*eucalyptus* du Van-Diémen. Par sa composition, il ne correspond au sucre de canne que lorsqu'il a été desséché à 130° ; mais séché seulement à 100°, il renferme une molécule d'eau de plus, et quand il est cristallisé, il en renferme trois. Dans ce dernier état, il affecte la forme d'aiguilles entrelacées, très-fines et d'apparence opaque. Il est dextrogyre, et sous l'influence de l'acide sulfurique il perd les deux cinquièmes de son pouvoir rotatoire. Il ne réduit pas le réactif de Frommherz.

Le mélitose fermente directement au contact de la levûre, mais il ne fermente que par moitié, l'autre moitié passant à l'état d'*eucalyne*.

Sous l'influence des acides à la température de 100°, le mélitose est changé rapidement en un mélange à équivalents égaux de deux matières sucrées isomères : l'une fermentescible et analogue au glucose, l'autre non fermentescible, c'est l'*eucalyne* ; enfin, le mélitose traité par l'acide azotique fournit de l'acide mucique comme le sucre de lait. (BERTHELOT.)

787. **Mélézitose.** — La manne de Briançon, exsudation sucrée concrète produite par le mélèze (*Pinus larix*, Lin.), est formée presque entièrement de *mélézitose*.

Pour extraire le mélézitose, on traite la manne de Briançon par l'alcool bouillant ; on évapore le liquide à consistance d'extrait et on l'abandonne pendant quelques semaines : on obtient ainsi de très-petits cristaux, courts, durs et brillants, qui paraissent avoir la même forme que ceux du sucre de canne. Leur goût est analogue à celui du glucose : séchés à 100°, ils ont la

composition du sucre de canne. Avant la dessiccation, ils paraissent contenir un équivalent d'eau, dont ils perdent très-facilement une partie en restant exposés à l'air.

Le mélézitose est dextrogyre ; sous l'influence des acides et d'une température de 100°, son pouvoir rotatoire diminue presque de moitié et devient égal à celui du glucose du raisin. Il fermente avec peine au contact de la levûre ; les acides le transforment en un sucre qui paraît identique avec celui du glucose de raisin : il ne donne pas d'acide mucique quand on le traite par l'acide azotique, et ne réduit pas le réactif de Frommherz. (Berthelot.)

788. **Tréhalose.** — Un insecte de la famille des curculionides (*larinus nidificans*) élabore, aux dépens d'un végétal du genre Echinops (tribu des *Cynarées*), une substance sucrée qui, en Orient, est employée, sous le nom de *Tréhala*, dans l'alimentation, et qui renferme beaucoup de *tréhalose*.

Pour isoler le tréhalose, on traite par l'alcool bouillant le tréhala, ou manne de Turquie pulvérisée. Tantôt le tréhalose cristallise immédiatement par simple refroidissement, tantôt il est nécessaire de concentrer la solution jusqu'à consistance de sirop, et de l'abandonner à elle-même pendant quelques jours. On isole et on comprime les cristaux, on les lave avec de l'alcool froid, on les fait bouillir avec une petite quantité d'alcool pour les purifier, puis on les dissout dans l'alcool bouillant en présence du noir animal. Les cristaux de tréhalose, que l'on obtient par le refroidissement, sont des octaèdres rectangulaires, brillants et durs, renfermant 3 équivalents d'eau de cristallisation. Leur dissolution est dextrogyre, peu fermentescible, mais elle le devient promptement par l'action des acides ; ce qui paraît prouver que le tréhalose, sous l'influence de ces agents, passe à l'état de glucose. Le tréhalose ne fournit pas d'acide mucique et ne réduit pas l'oxyde de cuivre. (Berthelot.)

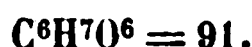
789. **Mycose.** — Cette substance sucrée a été découverte par M. Mitscherlich dans le *seigle ergoté*. Suivant M. Berthelot, elle est identique avec le tréhalose, à cela près que son pouvoir rotatoire est plus considérable.

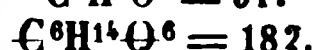
SUBSTANCES SUCRÉES SURHYDROGÉNÉES.

L'oxygène et l'hydrogène des substances sucrées que nous venons de passer en revue sont entre eux dans les proportions nécessaires pour former de l'eau. Celles que nous allons étudier

renfermant un excès d'hydrogène, nous avons cru utile d'en faire un groupe séparé, d'autant plus qu'elles se trouvent rapprochées entre elles par l'analogie de plusieurs de leurs propriétés. La mannite sera le type de ce groupe.

MANNITE.





790. **Provenance de la mannite.** — Plusieurs végétaux terrestres, tels que les *oignons*, les *asperges*, le *céleri*, les *champignons*, la *laminaria saccharina*, etc., etc., et presque toutes les plantes marines, renferment de la *mannite* : on trouve aussi cette substance dans certains liquides fermentés, et notamment dans les dissolutions sucrées qui ont subi la *fermentation visqueuse*. On en trouve souvent dans le cidre. La source qui en est la plus riche est la *manne*, exsudation du *fraxinus rotundifolia*, frêne qui croît dans l'Europe méridionale. Aussi, en traitant la manne par de l'alcool bouillant, obtient-on par le refroidissement une grande quantité de mannite, qui, reprise par de nouvel alcool avec un peu de charbon animal, cristallise dans un état de pureté parfaite.

791. **Préparation de la mannite par la méthode de Strecker.** — Il arrive quelquefois que la récolte de la manne venant à manquer, le prix de la mannite devient excessif. Dans ce cas, on peut la préparer en exposant, pendant deux ou trois mois, à des alternatives du froid de l'hiver et de la chaleur d'une chambre chauffée au calorifère, un mélange formé de glucose, de craie, de lait aigri et d'eau. Il se forme du lactate de chaux qu'on fait cristalliser, et dont les eaux mères renferment beaucoup de mannite ; on en obtiendra 1 kilogramme, si l'on a opéré sur 10 kilogrammes de glucose.

792. **Propriétés de la mannite.** — La mannite cristallise en prismes rhomboïdaux droits d'un éclat soyeux groupés souvent autour d'un centre commun. Elle a une saveur faiblement sucrée et sa dissolution est dépourvue de pouvoir rotatoire. 100 parties d'eau à 18° en dissolvent 15,6 ; elle fond entre 160° et 165°, et cristallise par le refroidissement : chauffée vers 200°, elle passe en faible proportion à l'état de mannitane ($C^6H^6O^5$), en perdant de l'eau ; chauffée à des températures diverses (pouvant,

dans quelques cas, s'élever jusqu'à 250°), avec certains acides de nature organique, dans des tubes fermés, elle donne lieu à des combinaisons qui représentent les éléments de la mannitane et de l'acide, moins 2, 4 ou 6 molécules d'eau, selon que 1, 2 ou 3 équivalents d'acide ont concouru à la formation de ces nouveaux corps : traités convenablement par l'eau, par l'alcool, par les acides ou par les alcalis, ces composés régénèrent l'acide à son état normal, et mettent en liberté de la mannitane.

L'acide azotique monohydraté, en se combinant avec la mannite, donne naissance à des mannites nitriques, dans lesquelles on trouve plus ou moins d'hydrogène remplacé par des proportions équivalentes d'hyponitride, ou éliminé sous la forme d'eau.

$C^6H^4(AzO^4)^2O^5$ = mannite dinitrique (Svanberg et Staaf).
$C^6H^4(AzO^4)^3O^6$ = mannite trinitrique (Strecker).

M. Riegel a observé quelques combinaisons de la mannite avec les bases terreuses et alcalines, avec l'oxyde de plomb et avec le chlorure de sodium.

La mannite n'est pas saccharifiée par les acides, n'est pas précipitée par l'acétate de plomb tribasique et ne réduit pas le réactif de Frommherz.

La mannite est dépourvue de pouvoir rotatoire et n'éprouve pas la fermentation alcoolique au contact de la levûre de bière; mais, abandonnée pendant quelques semaines à la température de 40° avec de l'eau, de la craie, du fromage blanc ou du tissu pancréatique, ou toute autre matière azotée analogue, elle fournit de l'alcool avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène.

Le tissu testiculaire de l'homme, du coq, du chien, du cheval, transforme en glucose lævogyre la mannite dissoute dans l'eau ; la masse entière de la mannite ne subit pas cette transformation, mais la portion saccharifiée est très-appréciable.

M. Berthelot a fait de la mannite une étude approfondie qu'on trouve dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. XLVII.

La mannite est un produit constant de la fermentation lactique, lorsque la masse qui fermente n'est pas entretenue à l'état neutre. (Pasteur.)

ISOMÈRE DE LA MANNITE.

793. **Dulcine ou dulcose.** — L'histoire chimique de la dulcine est la même que celle de la mannite, à cela près que la dul-

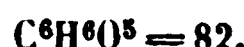
cine, traitée par l'acide azotique, donne naissance à de l'acide mucique ; aussi y a-t-il une *dulcinane* comme il y a une *mannitane*, etc. La dulcine nous est arrivée de Madagascar, sans aucune donnée sur son origine, sous forme de rognons arrondis cristallins, qui, traités par l'eau, ont donné de petits octaèdres obliques, brillants, sucrés et croquant sous le dent, fusibles à 180°. (LAURENT.)

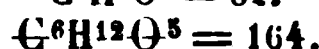
794. **Phycite.** — Cette substance a été trouvée dans le *protococcus vulgaris*, espèce d'algue ou phycée, en évaporant sa décoction jusqu'à consistance de sirop, et en précipitant celui-ci avec de l'alcool à 95° centésimaux. La partie liquide, abandonnée à une évaporation lente, laisse déposer des cristaux de phycite. (LAMY.)

La phycite cristallise en prismes rectangulaires, qui souvent, par suite de troncatures, ont l'aspect d'octaèdres ; sa saveur est franchement sucrée ; elle fond à 112°, et à 160° elle dégage une odeur caractéristique qui servirait au besoin à la distinguer de toutes les autres matières sucrées.

Sa dissolution résiste à l'action de la levûre de bière, est dépourvue de pouvoir rotatoire, n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb, et ne réduit pas le réactif de Frommherz.

MANNITANE.


$C^6H^6O^5 = 82.$


$C^6H^{12}O^5 = 164.$

794 *bis*. **Préparation et propriétés de la mannitane.** — M. Berthelot prépare la mannitane en décomposant les combinaisons mannitiques par l'eau, par l'alcool, par les acides ou par les alcalis (792). Nous ne parlerons que du procédé proposé également par M. Berthelot, qui consiste à chauffer la mannite, entre 180 et 200°, dans une capsule de porcelaine, pendant quelques minutes. Dès qu'elle sera refroidie, on la traite par de l'eau, et on la fait cristalliser ; les dernières eaux-mères sont évaporées à sec, au bain-marie : le résidu est repris par l'alcool absolu, évaporé, traité à 100° pendant quelques heures par l'oxyde de plomb, repris de nouveau par l'alcool absolu, puis étendu d'eau et précipité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur étant filtrée, on l'évapore de nouveau au bain-marie ; on la traite par l'alcool absolu, et la liqueur est évaporée et chauffée à 120°. Le résidu de l'évaporation est la *mannitane*.

La mannitane est une substance sirupeuse, douée d'un goût légèrement sucré; elle est insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, volatile à 140°. Abandonnée longtemps à l'air, elle en absorbe l'humidité, s'assimile les éléments d'une molécule d'eau et passe à l'état de mannite. Elle donne lieu aux mêmes combinaisons que la mannite, puisque nous avons vu que cette dernière substance, une fois engagée dans une combinaison, n'est plus que de la mannitane.

ISOMÈRES DE LA MANNITANE.

795. **Pinite.** — On obtient cette substance pure quand on traite par l'eau tiède et par le noir animal les concrétions qui se forment dans les cavités hémisphériques produites au pied du *pinus lambertiana*, par l'action du feu, dans les forêts de la Californie. La dissolution incolore abandonnée à une évaporation spontanée donne naissance à des mamelons demi-sphériques et radiés, très-durs, croquant sous la dent, qui, cristallisés de nouveau par évaporation spontanée de la solution faite à froid, se présentent sous la forme de cristaux courts, mal définis, terminés par des pyramides surbaissées. (BERTHELOT.)

La pinite fond au-dessus de 150° en dégageant un liquide aqueux et empyreumatique. Si l'on ne dépasse pas les 250°, la plus grande partie résiste à la décomposition, se redissout dans l'eau et recristallise; dans le vide, elle résiste à la température de 340°; son goût est franchement sucré, sa dissolution est dextrogyre, non fermentescible et sans action sur le réactif de Frommherz.

La pinite ne se combine pas avec les alcalis, ni avec l'acide chlorhydrique, mais elle peut se combiner avec l'acide sulfurique, et les acides benzoïque et stéarique.

L'acide nitrique attaque à chaud la pinite, et forme des composés particuliers, dont quelques-uns paraissent de nature nitrique, puis un peu d'acide oxalique.

Le nitrate d'argent ammoniacal est réduit par la pinite.

796. **Quercite.** — Une bouillie de glands de chêne abandonne à l'eau de l'amidon qu'on sépare par le repos, du tannin et un peu de matière azotée qu'on précipite à chaud par un peu de chaux éteinte. Si le liquide, traité de la sorte et évaporé à consistance de sirop, est abandonné à lui-même, il donnera naissance à des cristaux de *quercite* qui, repris plusieurs fois par l'eau,

deviendront très-purs et auront la forme de petits prismes inaltérables à l'air, durs, croquant sous la dent, d'une saveur légèrement sucrée, comme terreuse.

A 210°, la quercite ne perd rien de son poids ; à 253°, elle fond et commence à s'altérer.

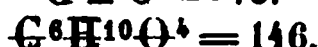
Elle se combine avec l'acide sulfurique et donne lieu à un acide copulé : l'acide nitrique monohydraté la fait passer à l'état de *nitroquercite*.

Elle n'est altérée ni par les alcalis, ni par les terres alcalines, et entre en combinaison avec la baryte.

La dissolution de quercite n'est pas fermentescible, ne réduit pas le réactif de Frommherz, et n'est point précipitée par le sous-acétate de plomb. (DESSAIGNES.)

MANNIDE.


$C^6H^5O^4 = 73.$


$C^6H^{10}O^4 = 146.$

796 *bis*. Formation du mannide : caractères de cette substance. — M. Berthelot ayant fait réagir entre 200 et 250°, dans des tubes fermés à la lampe, l'acide butyrique sur la mannite, a remarqué, après avoir décanté le liquide butyrique, que la mannite qui se trouvait au fond du tube était imprégnée d'une substance liquide. Il a dissous ce mélange dans l'eau, il l'a évaporé et repris par l'alcool absolu ; il a évaporé de nouveau, épuisé le résidu par l'éther, et repris par l'alcool absolu. C'est ainsi qu'il a obtenu le *mannide*.

C'est une substance sirupeuse douée d'un goût sucré, puis amer, et qui est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Chauffé à 140°, le mannide émet des vapeurs visibles sans s'altérer. Abandonné à l'air humide, il reproduit la mannite en s'assimilant les éléments de deux molécules d'eau.

Chauffé à 200° avec l'acide benzoïque, il produit un composé neutre identique avec le composé que forme la mannite avec ce même acide.

Maintenu à 100° pendant quelques heures en contact avec l'acide sulfurique concentré, le mannide s'y combine, et paraît former un acide copulé.

Par la comparaison des formules, on voit que le mannide est de la mannite moins deux molécules d'eau, de même que la mannitane est de la mannite moins une molécule d'eau.

Mannite........... = $C^6H^7O^6$
Mannitane.......... = $C^6H^6O^5$
Mannide.......... = $C^6H^5O^4$

PHASÉOMANNITE.

$C^{21}H^{21}O^{20} = 307.$
$C^{21}H^{42}O^{20} = 614.$

797. **Propriétés et extraction de la phaséomannite.** — Cette substance sucrée a la forme de belles tables transparentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool faible, efflorescentes et perdant 16,5 p. 100 d'eau à la température de 100° ; elles fondent à 150°, et s'altèrent à 300° en répandant l'odeur de sucre qui brûle.

La *phaséomannite* ne réduit ni à froid ni à chaud la liqueur de Frommherz, ne fermente pas, et se dissout sans noircir dans l'acide sulfurique.

On trouve cette substance dans le suc des haricots vulgaires (*phaseolus vulgaris*) avant leur complète maturité. Pour l'en extraire, on divise en petits morceaux les haricots verts, on les introduit dans un sac qu'on plonge, pendant une demi-heure, dans l'eau bouillante ; on les soumet ensuite à l'action d'une forte presse. Le liquide brun qui s'écoule, additionné de levûre de bière, est abandonné à la fermentation ; on le sature ensuite avec la craie, on le filtre, on l'évapore au bain-marie en consistance sirupeuse, et on l'épuise par l'alcool ayant une densité égale à 0,80. La liqueur alcoolique concentrée par la distillation abandonne au bout de 24 heures des aiguilles aplaties qui, purifiées par de nouvelles cristallisations, deviennent des tables. (VOHL.)

798. **Rapprochements entre les différentes espèces du principe sucré.** — Nous venons de voir que le principe sucré du règne organique peut être représenté par trois types : 1° *le glucose* ; 2° *le sucre* ; 3° *la mannite*. Dans les deux premiers, l'oxygène et l'hydrogène sont dans les proportions nécessaires pour former de l'eau, et les espèces qui se rapportent à chaque type lui sont isomères : dans le dernier, l'hydrogène est en excès sur l'oxygène, et toutes les espèces qui s'y rapportent ne lui sont pas isomères.

Indépendamment de la composition, les différentes espèces

sucrées peuvent être plus ou moins rapprochées entre elles, selon qu'elles jouissent ou qu'elles sont dépourvues de l'une des quatre propriétés suivantes :

Faculté de fermenter.
— de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée.
— de réduire l'oxyde de cuivre du réactif de Frommherz.
— de donner de l'acide mucique par l'action de l'acide nitrique.

Pour aider la mémoire, nous réunirons dans le tableau suivant les trois groupes, et nous ferons suivre chacune des espèces qui les composent par les signes positifs ou négatifs, selon qu'elles possèdent ou non les propriétés que nous avons indiquées.

TYPES du PRINCIPE SUCRÉ.	FERMENTATION alcoolique.		ACTION sur le plan de polarisation de la lumière polarisée.		ACTION réductrice sur l'oxyde de cuivre du réactif de Frommherz	PRODUCTION d'acide mucique par l'action de l'acide azotique.
	prompte.	lente.	droite.	gauche.		
Type glucose.						
Glucose du raisin, de la fécule, du miel, etc. ($C^{12}H^{12}O^{12}$).	+	—	+	—	+	—
Glucose incristallisable. *id.* ..	+	—	—	+	+	—
Lactine............... *id.* ..	—	+	+	—	+	+
Inosine.............. *id.* ..	—	—	—	—	—	—
Sorbine.............. *id.* ..	—	—	—	+	+	—
Eucalyne.............. *id.* ..	—	—	+	—	+	—
Type sucre.						
Sucre de canne ($C^{12}H^{11}O^{11}$)..	—	+	+	—	—	—
Mélitose............ *id.*.....	+	—	+	—	—	+
Mélézitose.......... *id.*.....	—	+	+	—	—	—
Tréhalose.......... *id.*.....	—	+	+	—	—	—
Mycose............ *id.*.....	—	+	+	—	—	—
Type mannite.						
Mannite ($C^6H^6O^7$)............	—	—	—	—	—	—
Dulcine... *id*..............	—	—	—	—	—	+
Phycite... *id*..............	—	—	—	—	—	—
Mannitane ($C^6H^6O^5$)..........	—	—	—	—	—	—
Pinite...... *id*............	—	—	+	—	—	—
Quercite.... *id*............	—	—	—	—	—	—
Mannide ($C^6H^5O^4$)...........	—	—	—	—	—	—
Phaséomannite ($C^{21}H^{21}O^{20}$)...	—	—	?	?	—	—

RÉSUMÉ.

771. On prépare le glucose du commerce en faisant agir de l'acide sulfurique faible sur la fécule. Il est livré sous trois formes : sirop, masse solide amorphe, masse solide granulée.

772. Le *glucose* chimiquement pur ($C^{12}H^{12}O^{12}+2aq$) peut être obtenu en faisant absorber par une matière poreuse la partie liquide du miel.

773. A 150° le glucose devient *caramel* ($C^{24}H^{18}O^{18}$); il est dextrogyre, les acides minéraux faibles le convertissent en matières noires humiques : l'acide azotique l'oxyde en le faisant passer à l'état d'*acide saccharique* ($C^6H^5O^8$) : l'acide sulfurique le transforme en *acide sulfoglucique* ($C^{24}H^{20}O^{20},SO^3$), en *acide glucique* ($C^{12}H^8O^8,3HO$) ou en *acide apoglucique* ($C^{18}H^{11}O^{10}$), selon les conditions où s'exerce l'action. Les bases transforment à leur tour le glucose en acide glucique; le sel marin se combine avec le glucose en formant le *glucosate de sel marin de Calloud* ($C^{24}H^{24}O^{24},NaCl$). Le cuprotartrate de potasse, ou réactif de Frommherz, est réduit par le glucose, en déposant du protoxyde de cuivre, dont la quantité peut servir à doser le glucose. Cette substance subit promptement la fermentation alcoolique.

774. Les raisins, les prunes, les groseilles, etc., etc., renferment un sucre qui ne cristallise pas, et qui porte le nom de *sucre incristallisable* ($C^{12}H^{12}O^{12}$).

Il est lævogyre, et peu à peu il devient dextrogyre en se transformant en partie en glucose cristallisable.

775. La *lactine* ou *lactose* ($C^{12}H^{12}O^{12}$) est le principe sucré du lait, d'où on le retire en évaporant le sérum. Il est dextrogyre, réduit le réactif de Frommherz, sous l'action de l'acide sulfurique il passe à l'état de glucose lactique, substance fermentescible, qui, oxydée par l'acide azotique, donne de l'acide mucique.

La lactine donne également de l'acide mucique, ne subit pas directement la fermentation alcoolique, mais bien la fermentation lactique, par son contact prolongé avec le caséum.

776. L'*inosine* ($C^{12}H^{12}O^{12}+4aq$) est extraite de la chair musculaire des animaux supérieurs. Desséchée à 100°, elle est isomère avec le glucose anhydre; elle n'a pas de pouvoir rotatoire, ne fermente pas, et ne réduit pas le cuprotartrate de potasse.

777. La *sorbine* ($C^{12}H^{12}O^{12}$) est tirée du jus des baies du sorbier : elle est lævogyre, réduit la liqueur de Frommherz et passe à l'état d'acide lactique lorsqu'elle subit l'action du caséum.

778. L'*eucalyne* ($C^{12}H^{12}O^{12}$) est le produit du dédoublement qu'éprouve le mélitose sous l'influence des ferments. Elle est dextrogyre, réduit l'oxyde de cuivre et n'est point fermentescible même après avoir éprouvé l'action des acides.

779 à 781. Le jus de la betterave renferme du sucre identique à celui de la canne, et qu'on isole en le faisant passer à l'état de sucrate de chaux. Cette combinaison sera décomposée ensuite par de l'acide carbonique, et la liqueur séparée du carbonate de chaux et décolorée par le

charbon animal sera évaporée à consistance de sirop, et abandonnée au repos pour qu'elle cristallise. On a proposé de remplacer la chaux par le sulfate de chaux et par le peroxyde de fer hydraté.

782. On extrait le sucre de la canne (*arundo saccharifera*) en déféquant le jus de celle-ci par quelques millièmes de chaux, et en évaporant la liqueur déféquée jusqu'à consistance de sirop, qui plus tard cristallisera en donnant ce que l'on appelle la *cassonade*.

783. On raffine les sucres bruts en déféquant leurs dissolutions par de l'albumine, et en les décolorant par le charbon animal. Évaporées rapidement par l'intervention du vide, elles seront amenées à l'état de sirop sans avoir subi d'altération considérable.

784-785. Le *sucre* ($C^{12}H^{11}O^{11}$) est dextrogyre; à 215° il devient *caramel*, à 160° il fond et passe à l'état de *sucre d'orge*, à 180° il devient incristallisable et lævogyre, la moitié passe à l'état de glucose, et l'autre moitié à l'état de *lévulosane* ($C^{12}H^{10}O^{10}$). Les acides minéraux étendus le transforment en glucose ordinaire dextrogyre et en sucre de fruits incristallisable lævogyre; il se combine aux bases et au chlorure de sodium; il ne fermente qu'après être passé à l'état de *sucre interverti*. Sous l'action simultanée de l'eau et de la chaleur (160°), il se décompose en acide carbonique, carbone, acide formique et acide humique.

786. Le *mélitose* ($C^{12}H^{11}O^{11}+3aq$), exsudation de certains eucalyptus, a la composition du sucre de canne dès qu'il a été séché à 130°. Il est dextrogyre et ne réduit pas l'oxyde de cuivre. Il fermente en se dédoublant et en produisant de l'*eucalyne*. Les acides le dédoublent à leur tour en eucalyne et en glucose. Traité par l'acide azotique, il donne de l'acide mucique.

787. Le *mélézitose* est une exsudation du *Pinus larix*, Lin. (mélèze); il est isomère du sucre de canne; il est dextrogyre, fermente avec peine, et les acides le transforment en glucose. Il ne réduit pas le réactif de Frommherz.

788. Le *tréhalose* est tiré de la manne de Turquie. Ses cristaux sont bihydratés; rendus anhydres par la dessiccation, ils sont isomères avec le sucre de canne. Le tréhalose est dextrogyre; il est peu fermentescible avant d'avoir été traité par les acides; il n'en est plus de même après, parce qu'il est passé à l'état de glucose : il ne réduit pas le réactif de Frommherz.

789. Le *mycose* est tiré du *seigle ergoté;* il ne diffère du tréhalose que par son pouvoir rotatoire qui est plus considérable.

790 à 792. On trouve la *mannite* ($C^6H^7O^6$) dans plusieurs plantes, notamment dans de certains frênes de l'Europe méridionale. Il s'en forme quelquefois dans des dissolutions de glucose soumises à l'action du ferment lactique.

La mannite fond vers 165°; à 200° elle passe en partie à l'état de *mannitane* ($C^6H^6O^5$) : c'est sous cette dernière forme qu'elle se combine avec certains acides. Elle contracte des combinaisons avec les bases, avec l'oxyde de plomb et avec le chlorure de sodium : elle n'a pas de pouvoir rotatoire, ne réduit pas le réactif de Frommherz, et ne subit de fermentation alcoolique qu'avec lenteur, et dans des circonstances particulières.

793. L'histoire chimique de la *dulcine* ou *dulcose* ($C^6H^7O^6$) est la

même que celle de la mannite, à cela près que la dulcine produit de l'acide mucique lorsqu'on la traite par l'acide azotique.

794. La *phycite*, isomère de la mannite, est une substance sucrée dépourvue de pouvoir rotatoire, point fermentescible, et sans action sur le réactif de Frommherz.

794 *bis*. La *mannitane* ($C^6H^6O^5$) dérive de la mannite et redevient mannite en restant exposée longtemps à l'air. Cette substance est incristallisable.

795. La *pinite* ($C^6H^6O^5$) est une concrétion du *Pinus Lambertiana* qui, dans le vide, résiste à la température de 310°. Elle est dextrogyre, ne fermente pas, et ne réduit pas l'oxyde de cuivre.

796. Les glands du chêne renferment la *quercite* ($C^6H^6O^5$), substance sucrée qui fond vers 235° en commençant à s'altérer. Elle donne un acide copulé en se combinant avec l'acide sulfurique. Elle ne fermente pas, et ne réduit pas le réactif de Frommherz.

796 *bis*. Le *mannide* ($C^6H^5O^4$) est un corps sucré incristallisable, sirupeux, que la mannite engendre en se combinant avec l'acide benzoïque en vase clos et à la température de 250°. Ce corps se volatilise lorsqu'on le chauffe à 140° : abandonné à l'air, il s'assimile de l'eau et passe à l'état de mannite.

797. La *phaséomannite* ($C^{21}H^{21}O^{20}$) est extraite du suc des haricots verts (*phaseolus vulgaris*). Cette substance cristallise en belles tables efflorescentes fusibles à 150°, et altérables à 300° en répandant l'odeur de sucre brûlé : elle ne réduit pas la liqueur cupro-tartro-potassique, et ne fermente pas.

798. Le *principe sucré* est représenté par trois types : 1° le *glucose*, 2° le *sucre*, 3° la *mannite*. Ce n'est que dans les espèces qui appartiennent au dernier type, qu'on trouve plus d'hydrogène qu'il n'est nécessaire pour former de l'eau avec l'oxygène constituant les différentes espèces. Toutes les substances comprises dans ces trois types peuvent être plus ou moins rapprochées, selon qu'elles jouissent ou non de la propriété de fermenter, de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée, de réduire l'oxyde de cuivre, et de produire de l'acide mucique par l'action oxydante de l'acide azotique.

LIIIe LEÇON

FERMENTATION ALCOOLIQUE. — ARTS QUI S'Y RATTACHENT

FERMENTATION.

Certains corps, par le fait de leur décomposition, déterminent la décomposition d'autres corps avec lesquels ils sont en contact. Ce fait étrange a été considéré par Liebig comme un *phénomène de mouvement communiqué*. Les *fermentations* ont semblé être des phénomènes de cette nature. En effet, on a toujours cru que deux actes s'y accomplissent invariablement : le ferment s'altère et se décompose ; la matière qui en subit l'action se décompose à son tour ou se modifie : les deux phénomènes paraissent toujours séparés et distincts.

L'étude méthodique de la fermentation du jus des raisins prête un appui apparent à cette manière de voir.

799. **Anciennes idées sur la fermentation ordinaire du sucre, dite fermentation alcoolique.** — Les raisins renferment des acides, des sels, de l'eau, du principe sucré et des matières albuminoïdes. Introduisez plusieurs de ces fruits dans deux éprouvettes remplies de mercure; écrasez-les ensuite à l'aide d'une baguette à extrémité aplatie : si vous empêchez l'entrée de

l'air dans l'une des deux éprouvettes, et si vous en laissez arriver une petite bulle dans l'autre, vous verrez dans cette dernière, si la température est à 30°, apparaître un gaz, tandis que dans la première il ne s'opérera aucun changement appréciable. Ce gaz, qui est de l'acide carbonique, étant, dans ce cas, la preuve de la fermentation, il paraît constaté que le jus des raisins, pour fermenter, a besoin de l'intervention d'une faible quantité d'oxygène. Cette observation est de Gay-Lussac [1].

Si l'on examine le moût pendant et après la fermentation, un fait frappera d'abord : c'est le trouble qui se manifeste dans le liquide, et qui va en augmentant à mesure que le dégagement gazeux devient plus considérable; ce trouble occasionne un dépôt formé d'une matière quaternaire azotée.

Dès que le moût a cessé de fermenter, il peut présenter deux cas différents : ou il ne contient plus de matière sucrée et contient encore du principe albuminoïde, ou bien l'inverse a lieu. Aussi, dès que l'un des deux principes, protéique ou sucré, vient à manquer dans le moût, la fermentation s'arrête.

Que deviennent ces deux principes par suite de la fermentation? Nous avons dit que le dépôt insoluble est formé d'une matière quaternaire azotée ; ajoutons que dans la liqueur fermentée on a cru trouver des sels ammoniacaux et une huile aromatique qui ne préexistaient pas dans le moût. On a donc admis que le principe protéique du raisin se décompose sous l'influence d'une faible quantité d'oxygène, et qu'il donne naissance au dépôt insoluble dont nous avons parlé, ainsi qu'à d'autres substances complémentaires.

Quant au principe sucré, il est certain qu'il se dédouble en acide carbonique et en alcool : le premier se dégage, le second reste, et peut être isolé par la distillation. Si l'on compare les quantités relatives de ces deux derniers produits, et si l'on fait la somme de leurs éléments, on verra que cette somme représente la composition de la matière sucrée. En effet :

[1] M. Béchamp soutient que l'air n'est nullement nécessaire pour déterminer la fermentation du jus de raisin, car ce jus, ou si l'on aime mieux, l'eau sucrée entre en fermentation à l'abri de l'air pourvu qu'elle soit en contact avec des grains de raisin, mûrs ou non, avec de la rafle, avec des feuilles de vigne, soit des feuilles de coquelicot, soit des feuilles de Robinia pseudoacacia, et cela parce qu'à la surface de ces parties végétales se trouvent des spores qui déterminent la fermentation. D'ailleurs M. Béchamp a constaté à la surface des grains de raisin la présence de globules qui agissent comme du ferment sur l'eau sucrée.

4 équiv. d'acide carbonique.... $= C^4 O^8$
2 équiv. d'alcool.............. $= C^8 O^4 H^{12}$

$C^{12}O^{12}H^{12} =$ { un équivalent de sucre de raisin anhydre.

Enfin, si par la filtration on sépare le dépôt qui s'est formé pendant la fermentation du moût, et si on le transporte dans une dissolution de sucre, tantôt il en provoquera la fermentation, tantôt il restera inerte. Le premier cas se présente lorsque le moût, d'où l'on a retiré le dépôt, ne contient plus de matière sucrée ; le second cas, lorsque le moût en contient encore.

De tous ces faits, on a tiré les conséquences suivantes :

Le principe protéique du raisin, sous l'influence d'une faible quantité d'oxygène, se modifie, devient insoluble, et passe à l'état de ferment.

Le ferment dédouble le sucre en acide carbonique et en alcool ; en même temps il change de nature.

L'action du ferment sur le sucre n'est qu'une simple action de contact favorisée par l'eau et par une température suffisamment élevée.

800. **Données sur la nature et le mode d'agir des ferments.** — Lorsqu'on observe au microscope un globule de levûre de bière, deux heures après qu'on l'a déposé dans une goutte d'infusion d'orge, la température étant restée à 20°, on voit qu'en un point de sa surface il se forme une protubérance qui grossit peu à peu jusqu'à ce qu'elle ait pris les dimensions et la forme du globule lui-même. Ce second globule en engendrera bientôt un troisième, qui de la même manière en engendrera un quatrième, et ainsi de suite : de sorte que l'aspect général de cette espèce de végétation par bourgeonnement représente celui d'un *cactus* qui serait formé de globes foliacés accolés les uns aux autres sans aucune symétrie.

Ces faits, et ceux qui les précèdent, ont permis de croire que le ferment est un être organisé qui se forme aux dépens de la matière albuminoïde[1]; qu'il a la faculté de se reproduire, et que l'intervention de l'oxygène n'est nécessaire que pour commencer la série des phénomènes. Le premier globule de ferment qui se forme dans un milieu de nature protéique est l'effet de l'action

[1] En disant que le ferment se forme aux dépens de la matière albuminoïde, on n'entend pas établir qu'il ne provient pas d'un germe. On laisse intacte la question de la *génération spontanée*.

que l'oxygène a exercée sur la substance protéique elle-même ; mais les globules qui se forment postérieurement sont engendrés par ceux qui les ont précédés, et en dehors de l'influence de l'oxygène. Voilà pourquoi, dans l'expérience de Gay-Lussac, une faible quantité d'air a été indispensable pour déterminer la fermentation du jus de raisin.

Chaque globule consiste d'abord en une espèce de cellule remplie d'un liquide mucilagineux : plus tard, il s'y manifeste de petits granules qui deviennent de plus en plus nombreux, et finissent par remplir seuls la cavité cellulaire.

Si plusieurs de ces cellules se trouvent plongées dans une dissolution de sucre, à la température de 30° environ, on les verra d'abord s'agiter et monter à la surface du liquide ; elles y seront entraînées par des bulles gazeuses qui sortent de tous les points de leur pourtour. Mais ces bulles crèvent, et les cellules ainsi délivrées tombent au fond du liquide pour recommencer la même série de phénomènes. En attendant, leur volume diminue, leur forme s'altère, la production des bulles gazeuses décroît, enfin elle cesse, et avec elle tout mouvement cesse aussi. Mais alors les cellules ont perdu la propriété de provoquer la fermentation.

On a comparé la composition de la levûre inerte avec la composition de la levûre active, et on a trouvé des différences notables.

COMPOSITION DU FERMENT

	avant son action sur le sucre.	*après* son action sur le sucre.
Carbone	47,71	48,31
Hydrogène	6,70	7,33
Azote	10,15	5,07
Oxygène	35,44	39,29
Soufre et phosphore	traces	traces.
	100,00	100,00

Tandis que le carbone est resté à peu près le même, l'azote a diminué de moitié, et l'hydrogène a augmenté d'un dixième. L'azote qui a disparu paraît être passé à l'état d'ammoniaque, car on trouve, dit-on, des sels ammoniacaux dans la liqueur fermentée.

801. **Explication de plusieurs faits.** — A l'aide de ces notions, on a prétendu expliquer plusieurs faits très-connus :

Le moût ne fermente que sous l'influence de l'air ; c'est que le

moût ne contient pas de ferment tout fait, il n'en contient que les éléments, qui ne peuvent commencer à s'organiser que sous l'influence de l'oxygène.

Dans la fabrication de la bière, le ferment (levûre) augmente à peu près dans le rapport de 1 à 7. Sans compter toute la portion qui se détruit par la fermentation, et qui s'élève à environ 2 centièmes du sucre décomposé : c'est que l'infusion d'orge germée (un des éléments de la bière) est riche en matières albuminoïdes; en s'organisant, ces matières produisent beaucoup plus de ferment qu'il n'en faut pour détruire tout le sucre qui se trouve dans l'infusion.

Une quantité donnée de ferment ne peut décomposer qu'une certaine quantité de sucre, tout en se dénaturant lui-même; c'est que le ferment ne trouve pas dans une dissolution aqueuse de sucre pur les éléments nécessaires pour se reproduire.

On sait que la fermentation peut être suspendue par l'alcool, le bioxyde de mercure, le sublimé corrosif, les acides pyroligneux et sulfureux, les huiles essentielles, etc., etc. C'est que toutes ces substances entravent l'organisation. Or le ferment, étant lui-même un être organisé, doit trouver dans ces agents autant de poisons. Au contraire, l'action du ferment n'est pas contrariée par l'arsenic, l'émétique, l'acide arsénieux, substances dont les dissolutions, ou dont l'eau qui les recouvre, renfermant souvent des plantes microscopiques, montrent qu'elles ne s'opposent pas toujours à l'existence de tous les êtres vivants.

Enfin, on explique pourquoi une fermentation de la même espèce peut être accompagnée de phénomènes très-variés. Ainsi le jus des raisins, le moût de bière, et une dissolution de sucre, subissent la *fermentation alcoolique*; mais la marche des phénomènes n'est pas la même dans les trois cas : dans la fermentation du jus des raisins, on voit le ferment paraître, se reproduire, puis mourir; aussi le jus des raisins fermente-t-il spontanément.

Le moût de bière, au contraire, ne fermente qu'autant qu'on y ajoute de la levûre; dans ce cas, le ferment ne s'engendre pas primordialement dans le moût, mais il s'y reproduit et s'y épuise en proportion du sucre qu'il y rencontre.

802. **Fermentations non alcooliques.** — Le sucre, en fermentant, ne donne pas toujours de l'alcool et de l'acide carbonique, et il n'est pas la seule substance fermentescible.

Lorsqu'on délaye du gluten ou du fromage dans une dissolution de glucose, et qu'on ajoute au mélange une certaine quantité de

craie [1], on verra qu'après un certain temps la masse devient visqueuse et conserve sa neutralité; plus tard, elle deviendra acide, bien qu'il n'y ait eu ni dégagement ni absorption de gaz : on y trouvera alors de l'acide acétique ($C^4H^4O^4$) et de l'acide lactique ($C^{12}H^{10}O^{10},2HO$) ; plus tard encore, il se manifestera un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène : dès ce moment, il commencera à se former de l'acide butyrique ($C^8H^8O^4$) dont la production durera tant qu'il y aura de la matière fermentescible. Comme la matière visqueuse et les trois acides se forment successivement d'une manière lente et en présence de ferments, il semble qu'ils doivent être le résultat de quatre fermentations distinctes; en effet, pendant que le phénomène général s'accomplit, le principe albuminoïde s'altère de plus en plus; il est donc probable que chaque fermentation correspond à un ferment spécial, ou, en d'autres termes, à un degré particulier d'altération du principe albuminoïde. Cela paraît presque prouvé par cette circonstance, que l'on peut provoquer isolément chacune de ces fermentations, en variant toutefois les conditions de l'expérience.

Si l'on dissout du sucre dans de l'eau qui aurait bouilli avec du gluten ou de la levûre de bière, la dissolution devient, après deux jours, épaisse et visqueuse. (FAVRE.) La composition de la nouvelle substance visqueuse est encore représentée par du carbone et de l'eau, comme le sucre dont elle dérive.

Si, pendant un mois et à la température de 20°, on abandonne dans un vase hermétiquement fermé un mélange composé de 2 parties de fromage, de 5 parties de sucre et de 10 parties d'eau, on trouvera que les $\frac{19}{20}$ du sucre se seront transformés en acide acétique. (BLONDEAU DE CAROLLES.)

Une dissolution de diastase, qui a été exposée à l'air pendant deux ou trois jours, acquiert la propriété de transformer le glucose dissous dans l'eau en acide lactique, pourvu que la température de la dissolution soit de 25 à 30°.

Enfin, si l'on ajoute à de l'empois d'amidon une certaine quantité de fibrine ou de chair musculaire, et qu'on expose le mélange à 30°, bientôt l'empois se liquéfie, dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène, et, après 5 à 6 jours, il est converti en acide butyrique [2]. (SCHUBERT.)

1 On ajoute la craie pour saturer les acides au fur et à mesure qu'ils se forment; s'ils restaient libres, ils réagiraient sur le ferment, et ils en altéreraient la nature.

2 Il est évident que la matière amylacée se transforme d'abord en glucose; en outre, une portion de la fibrine qui sert de ferment se transforme elle-même en acide butyrique. (WURTZ.)

On a cru pouvoir conclure de tous ces faits que le principe albuminoïde est la matière première dont la nature se sert pour créer et organiser le ferment, et que, selon les circonstances qui ont accompagné cette organisation, le ferment a telle ou telle propriété : il provoquera tantôt la *fermentation alcoolique*, tantôt la *fermentation acétique*, tantôt la *fermentation lactique*, quelquefois la *fermentation butyrique*, quelquefois la *fermentation visqueuse*.

Dans tous les cas, quelle que soit la fermentation, quel que soit le ferment, le phénomène a toujours le même caractère fondamental. D'une part, une substance organisée qui s'altère et se modifie, d'autre part, un corps, le plus souvent neutre, qui se dédouble et se métamorphose par cela seul qu'il se trouve en contact avec une autre substance qui se modifie elle-même. On verra toujours une prodigieuse énergie d'action du côté du ferment, car une très-faible quantité de celui-ci suffit pour déterminer la transformation d'une quantité relativement considérable de matière fermentescible. Enfin, l'air, l'eau et la chaleur sont les conditions qui favorisent l'accomplissemeut du phénomène. Si l'une de ces conditions manque, le phénomène n'a pas lieu, ou son accomplissement est entravé.

D'après les traits principaux qui caractérisent le fait général qui nous occupe, on conçoit que l'on ait observé un si grand nombre de fermentations ; aussi, à la suite des fermentations *alcoolique*, *acétique*, *lactique*, *butyrique*, *visqueuse*, range-t-on :

La *fermentation glucosique* (action de la *diastase* sur la *dextrine*);

La *fermentation sinapisique* (action de la *myrosine* sur le *myronate de potasse*) ;

La *fermentation benzoïque* (action de la *synaptase* sur l'*amygdaline*) ;

La *fermentation pectique* (action de la *pectase* sur la *pectine*);

La *fermentation gallique* (action d'un ferment sur le *tannin*);

La *fermentation grasse* (action d'un ferment sur les *corps gras*), etc.

Il serait aisé d'augmenter cette série en y comprenant tous les cas où une substance organisée ou organique subit une modification par son contact avec un principe azoté.

803. **Les miasmes paraissent être des ferments.** — Dès qu'on a saisi en quoi consiste la fermentation, on comprend sans peine que l'on ait considéré les miasmes comme autant de ferments. Les miasmes sont, en effet, des corps subtils et insaisissa-

bles qui pénètrent dans l'économie vivante pour y apporter de profondes perturbations: là, ils se reproduisent et ne cessent d'agir qu'après la complète destruction du principe putrescible, ou lorsque leur action a été paralysée par des médicaments. La manière d'agir des miasmes, leurs effets sur l'économie animale, la possibilité d'en prévenir ou d'en combattre l'action, les conséquences de l'inoculation, les caractères des maladies contagieuses, constituent un ensemble de faits qui, sans contredit, a de nombreux points de ressemblance avec tout ce que l'on sait sur les ferments ordinaires.

EXPÉRIENCES DE M. PASTEUR SUR LA FERMENTATION.

Les résultats que M. Pasteur a obtenus par ses expériences sur la fermentation tendent à modifier plusieurs des idées généralement reçues sur la nature de ce phénomène et que nous venons d'exposer.

La fermentation ne serait pas un acte corrélatif de la mort du ferment, mais de son organisation et de sa vie ; elle ne serait pas non plus un phénomène de simple contact ou de mouvement communiqué.

803 *bis.* **Première expérience fondamentale de M. Pasteur et son interprétation.**—Si l'on prend deux quantités égales de levûre fraîche lavée, si l'on en dessèche l'une dans sa capsule de pesée, en en prenant le poids à 100°, ce poids sera toujours inférieur à celui de l'autre portion également desséchée à 100°, recueillie seulement après qu'on l'aura épuisée en présence d'un excès de sucre, en tenant compte, bien entendu, des matériaux solubles que la levûre a cédés à la liqueur. Cette augmentation de poids est pour M. Pasteur la preuve que du sucre ou des éléments du sucre se sont associés à la substance de la levûre pour former des globules, qui après leur formation se sont épuisés en dédoublant le sucre. Les globules de la levûre de bière doivent être considérés comme autant de récipients où se trouve la matière qui, grâce au sucre, deviendra ferment.

On trouve une confirmation de ces vues dans le fait que réellement pendant la fermentation il ne se forme pas trace d'ammoniaque, et que si la proportion d'azote est moindre dans la levûre épuisée, cela tient au surcroît de substance par l'addition des éléments du sucre.

804. **Deuxième expérience fondamentale de M. Pasteur**

et son interprétation. — Si l'on introduit un sel ammoniacal (tartrate, phosphate, etc., etc.), et de la cendre de levûre ou un mélange correspondant, dans une solution de sucre où l'on sèmera une quantité presque impondérable de levûre de bière, il y aura reproduction de globules aux dépens des éléments des substances mises en présence, et l'ammoniaque disparaîtra, contrairement à la théorie de M. Liebig qui admet que l'azote de la levûre se transforme en ammoniaque par suite de l'altération et de la destruction des globules.

Vient-on à supprimer dans la composition du milieu, soit la matière minérale, soit le sel ammoniacal, soit ces deux principes à la fois, les globules semés ne se multiplient pas, et il ne se manifeste aucun mouvement de fermentation.

Ainsi l'ammoniaque se transforme dans la matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre ; les phosphates donnent aux globules nouveaux leurs principes minéraux, et le carbone est fourni par le sucre.

805. **Troisième expérience fondamentale de M. Pasteur et son interprétation.** — On mêle à de l'eau sucrée une petite quantité d'un sel ammoniacal, des phosphates et du carbonate de chaux précipité. Après 24 heures, la liqueur se trouble, un dégagement de gaz a lieu, l'ammoniaque disparaît, les phosphates et le sel calcaire se dissolvent, du lactate de chaux prend naissance, et corrélativement on voit se déposer de la *levûre lactique* sous la forme de petits globules microscopiques ou d'articles très-courts isolés ou en amas, constituant des flocons irréguliers qui ressemblent à ceux de certains précipités amorphes.

Quant à l'origine de cette levûre, elle est due à l'air ordinaire ; car si l'on opère en présence d'air qui aurait été chauffé au rouge, aucune trace de fermentation n'a lieu.

La levûre lactique se comporte donc avec le sucre semblablement à la levûre de bière : elle se multiplie en métamorphosant le sucre en acide lactique.

806. **Résumé des conséquences déduites des expériences précédentes.** — Les ferments divers qui ont une action sur le sucre, proviennent de germes qu'on trouve même dans l'air, et qui, pour se développer, s'assimilent des principes minéraux, de l'azote et du carbone : ce dernier leur est fourni par le sucre. Une fois organisés, ils se reproduisent, si les éléments de la reproduction ne leur font pas défaut, et exercent alors leur action métamorphosante sur le sucre en lui empruntant encore de ses

éléments. A la suite de cet emprunt et de la reproduction, leur action s'épuise.

Il est donc évident que le dédoublement ou la métamorphose du sucre ne sont pas des phénomènes provoqués par une action de contact exercée par les éléments qui se modifient et s'altèrent : il y a corrélation entre les modifications de la substance qui provoque la fermentation et celles de la substance qui la subit.

Ce qui est vrai pour les fermentations alcoolique et lactique sera-t-il également vrai pour toutes les autres ?

M. Pasteur a déjà répondu pour ce qui concerne les fermentations visqueuse, butyrique, acétique et tartrique. Ce savant est parvenu à isoler le ferment végétal produisant la fermentation visqueuse ; ce ferment est constitué par des globules réunis en chapelet, et dont le diamètre varie de $0^{mm},0012$ à $0^{mm},0014$. Lorsqu'on les sème dans un liquide sucré et contenant de l'albumine en dissolution, on obtient toujours la fermentation visqueuse, dont les produits les plus marquants sont la mannite et une sorte de gomme dans le rapport de 51 de la première et de 455 de la seconde. Lorsque la gomme domine, on remarque dans la masse en fermentation des globules plus gros, ce qui fait croire à M. Pasteur que le ferment visqueux pourrait bien être composé de deux ferments distincts, l'un desquels produirait la mannite, l'autre la gomme ; mais jusqu'à présent on n'est pas parvenu à isoler ces deux ferments.

Le *ferment butyrique*, toujours suivant M. Pasteur, est un infusoire qui pour vivre n'a pas besoin d'oxygène libre. Il existe donc des végétaux-ferments, et des animaux-ferments.

Le ferment butyrique est un vibrion, du moins il se meut et se reproduit à la façon des vibrions ; mais, tandis que les vibrions ordinaires vivent en absorbant de l'oxygène et en dégageant de l'acide carbonique, les vibrions butyriques se passent d'oxygène, et l'on peut dire que l'oxygène les tue : en effet, si l'on fait passer dans la liqueur où ils se multiplient un courant d'acide carbonique pur, leur vie et leur reproduction n'en sont nullement affectées. Si, à parité de circonstances, on fait passer un courant d'oxygène ou d'air, la fermentation s'arrête parce que le ferment périt.

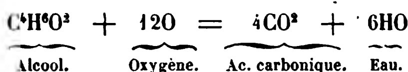
Le *ferment tartrique* est aussi un vibrion que l'oxygène tue.

Il en est de même du ferment qui, en agissant sur le tartrate de chaux, le fait passer à l'état d'acide acéto-butyrique ($C^6H^6O^4$).

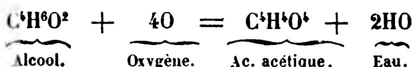
Le *ferment acétique* est un mycoderme dont les fonctions se bornent à transporter l'oxygène de l'air sur l'alcool, et à le brûler tantôt complétement, tantôt partiellement ; c'est dans ce dernier cas que l'on obtient l'acide acétique ou le vinaigre.

Suivant M. Pasteur, la *fleur du vin*, *mycoderma vini*, et la *fleur du vinaigre*, *mycoderma aceti*, fonctionnent semblablement, mais non identiquement vis-à-vis des liquides alcooliques. Tandis que la fleur du vin emprunte à l'air ambiant l'oxygène dont elle se sert pour *brûler complétement* l'alcool et pour le transformer en acide carbonique et en eau, la fleur du vinaigre emprunte également l'oxygène à l'air pour *brûler incomplétement* l'alcool et le faire passer à l'état d'acide acétique.

Ainsi, lorsque rien n'entrave l'action de ces deux mycodermes, on voit que celui du vin emprunte à l'air 3 fois plus d'oxygène que celui du vinaigre, car pour brûler complétement une molécule d'alcool, il faut 12 molécules d'oxygène :



et pour faire passer une molécule d'alcool à l'état d'acide acétique, il en faut seulement 4 :



806 *bis*. **Produits de la fermentation alcoolique du sucre.** — On a cru jusqu'à présent que le sucre, en se dédoublant par l'action de la levûre de bière, ne donne que de l'alcool et de l'acide carbonique ; mais M. Pasteur a montré qu'en outre de ces deux corps, on trouve toujours, et sans exception, dans tous les liquides fermentés (vin, cidre, bière, etc., etc.) de la *glycérine* et de l'*acide succinique*.

Ainsi M. Pasteur a trouvé :

	Glycérine	Ac. succinique.
Dans un litre de vieux bordeaux bonne qualité..	7gr,412	1gr,48
— de vieux bordeaux ordinaire......	6 ,970	1 ,39
— de bourgogne bonne qualité......	7 ,340	1 ,47
— de bourgogne vieux ordinaire.....	4 ,340	0 ,87
— de vieux arbois bonne qualité	6 ,750	1 ,35

Par la généralité du fait de leur présence, ces deux corps

doivent donc désormais être considérés comme des produits nécessaires de la fermentation alcoolique, au même titre que l'alcool et l'acide carbonique : en d'autres termes, ces quatre corps représentent, jusqu'à preuve du contraire, le résultat essentiel de l'action de la levûre de bière sur le sucre.

Néanmoins, on trouve souvent dans les liquides fermentés, tels que le vin par exemple, des acides acétique (1), butyrique, lactique et de la mannite.

Tous ces produits indiqueraient-ils la simultanéité de plusieurs fermentations, et par conséquent de plusieurs ferments, ou seraient-ils le résultat d'actions purement chimiques ? Pour ce qui concerne l'acide lactique, voici ce qu'en dit M. Pasteur : « Toutes les fois qu'un liquide azoté, de nature convenable, ren-« ferme un corps, tel que le sucre, pouvant éprouver des trans-« formations chimiques diverses et dépendantes de la nature de « tel ou tel ferment, les germes de ces ferments tendent tous à « se propager à la fois, et le plus ordinairement leur développe-« ment simultané se présente, à moins que l'un des ferments « n'envahisse le terrain plus promptement que les autres. Or, « c'est précisément cette dernière circonstance que l'on déter-« mine quand on suit cette méthode de l'ensemencement d'un « être déjà formé et prêt à se reproduire. Si l'on ne sème aucun « ferment dans un mélange d'eau sucrée, de matière azotée et « de craie, on a généralement plusieurs fermentations parallè-« les avec leurs ferments respectifs, et des animalcules, qui pa-« raissent dévorer les petits globules de ces ferments. L'addition « préalable d'un ferment déterminé et pur favorise beaucoup « la production d'une fermentation unique et correspondante, « sans l'assurer dans tous les cas. On peut comparer ce qui se « passe dans les fermentations à ce que nous offre un terrain dans « lequel on ne place aucune semence. On le voit bientôt chargé « de plantes et d'insectes divers qui se nuisent mutuellement. »

La circonstance de la faible quantité de produits accessoires qui accompagnent l'alcool, l'acide carbonique, la glycérine et l'acide succinique dans la fermentation alcoolique, fait croire, d'après les vues de M. Pasteur, que leur fermentation est déterminée par des ferments différents dont l'action a été limitée par le ferment prédominant. Ainsi, lorsque le caséum, étant laissé en contact à la température de 30° avec du sucre et de la craie,

1 M. Béchamp prétend que la production d'acide acétique est un fait constant dans la fermentation des moûts, et sans exception dans celle du sucre pur.

donne naissance à des acides acétique, butyrique et lactique dans des proportions relatives peu différentes, on peut croire que des ferments acétique, butyrique et lactique ont agi simultanément ; mais si l'on remplace le caséum par la véritable levûre lactique, telle qu'elle a été isolée par M. Pasteur, l'acide lactique se forme seul, pourvu que la masse soit entretenue à l'état neutre à l'aide de la craie : dans le cas contraire, de la mannite se forme en même temps.

Quoi qu'il en soit des résultats définitifs des intéressantes recherches de M. Pasteur, toujours est-il qu'il paraît certain qu'à chaque fermentation correspond un ferment spécial, c'est-à-dire un germe d'un être organisé qui emprunte les éléments de son développement à la substance fermentescible et aux substances azotées ; et qu'il n'y a plus de place aujourd'hui pour cette erreur, si enracinée, que les matières organisées protéiques pouvaient, par une suite d'altérations, se transformer elles-mêmes en ferments.

Les substances organisées protéiques, ainsi que les substances organiques fermentescibles, fournissent aux germes naturels les conditions favorables pour se développer et se reproduire, précisément comme de la terre arable offre aux semences les conditions qui leur sont indispensables pour devenir des plantes.

Cependant quelques chimistes, en assimilant certains phénomènes de dédoublement ou de métamorphose, par l'action de contact de certaines substances solubles dans l'eau, à de véritables fermentations (802), se refusent à admettre que tous les ferments soient des êtres organisés. Ils ne contestent pas que les ferments vinique, lactique, butyrique, tartrique, acétique, ne soient organisés, mais ils se demandent si la fermentation est un phénomène corrélatif de l'organisation de ces ferments. Ils admettent, jusqu'à preuve du contraire, que lorsque les êtres vivants, plantes ou animaux, que l'on considère comme des ferments, se trouvent dans certaines conditions, ils sécrètent le principe actif de la fermentation, et que, du moment où cet agent a été sécrété, il peut alors produire sur le sucre un phénomène de fermentation qui devient indépendant de l'organisation de l'être qui l'a élaboré. A ce point de vue les ferments de M. Pasteur agiraient comme les cellules des amandes lorsqu'elles sécrètent la synaptase, qui est le ferment de l'amygdaline.

Il est difficile de résoudre cette question dans l'état actuel de la science.

806 *ter*. **Effets de l'action d'un excès de levûre sur les dissolutions sucrées.** — Quand on met un excès de levûre de bière (50, 100, 200 fois plus qu'il n'en faut) dans du sucre dissous, on obtient beaucoup plus d'acide carbonique que le sucre n'en peut donner.

Cette fermentation secondaire est due à la cellulose de la levûre qui se change en sucre et fermente à son tour, et à la cellulose qui se forme conjointement avec de la graisse, pendant la fermentation du sucre, aux dépens des éléments du sucre lui-même. Ce fait inattendu a suggéré à M. Pasteur les considérations suivantes :

« Dès que la levûre normale adulte est mise en présence du « sucre, sa vie recommence et donne des bourgeons. S'il y a « assez de sucre dans la liqueur, les bourgeons se développent, « assimilent du sucre et la matière albuminoïde soluble de glo- « bules mères. Voilà pour les fermentations lentes ordinaires.

« Le sucre est-il insuffisant, et manque-t-il au développement « complet des bourgeons, à leur globulisation ?

« Dans ce cas, les globules adultes sont en quelque sorte des « globules mères, ayant tous de très-jeunes petits. La nourri- « ture extérieure venant à manquer, les jeunes bourgeons vivent « alors aux dépens des globules mères.

« D'où la conséquence que la fonction physiologique des glo- « bules de levûre, en véritables cellules vivantes, est de donner « de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide succinique et de « la glycérine au fur et à mesure qu'ils se reproduisent eux- « mêmes et que s'accomplissent les diverses phases de leur exis- « tence. »

INDUSTRIES QUI SE RATTACHENT A LA FERMENTATION.

La confection du pain, du vin, du cidre, de la bière, se rattachant à des phénomènes de fermentation, nous allons jeter un coup d'œil rapide sur chacune de ces industries.

807. **Fabrication du pain.** — La farine du froment, pétrie avec de l'eau, produit une pâte compacte qui donne un pain très-lourd ; mais si à cette pâte on ajoute du *levain*, on obtient un pain plus agréable au goût et plus facile à digérer.

Le *levain* n'est qu'un ferment ou, pour mieux dire, il renferme beaucoup de ferment ; en effet, il peut être remplacé par la levûre de bière. En présence des matières sucrées contenues

éventuellement dans la farine, le levain détermine une légère fermentation, et donne naissance, entre autres produits, à de l'acide carbonique. Ce gaz reste emprisonné dans la pâte, qui se gonfle et devient poreuse ; la cuisson ultérieure augmente encore la porosité, car le gaz, se trouvant dans un milieu capable de se distendre, tel que le gluten, se dilate et rend plus spacieuses les cavités primitives.

Les phases successives de la panification sont : le *pétrissage*, la *fermentation*, et l'*apprêt*.

On se sert d'ordinaire de la farine de froment, qui est la plus riche en gluten, et par conséquent en matière nutritive animale ; sa richesse n'est pas constante, elle varie suivant le climat, ainsi que le prouvent les analyses ci-dessous faites par M. Péligot.

PROVENANCE DU BLÉ.	EAU.	MATIÈRES GRASSES.	GLUTEN.	ALBUMINE.	MATIÈRES azotées solubles.	DEXTRINE, AMIDON.	CELLULOSE.	SELS.
Blé blanc de Flandre....	14,6	1,0	8.3	2,4	9,2	62,7	1,8	»
— hardy white........	13,6	1,1	10,5	2,0	10,5	60,8	1,5	»
— tousselle blanche de Provence.........	14,6	1,3	8,1	1,8	8,1	66,1	»	»
— polish Odessa........	15,2	1,5	12,7	1,6	6,3	61,33	»	1,4
— herisson.............	13,2	1,2	10,0	1,7	6,8	67,1	»	»
— poulard roux........	13,9	1,0	8,7	1,9	7,8	66,7	»	»
— poulard bleu conique (année moyenne). .	14,5	1,0	13,8	1,8	7,2	59,9	1,5	1,9
— poulard bleu conique (année très-sèche).	13,2	1,2	16,7	1,4	5,9	59,7	»	1,9
— métadin du Midi....	13,6	1,1	14,4	1,6	6,4	59,8	1,4	1,7
— de Pologne.	13,2	1,5	19,8	1,7	6,8	55,1	»	1,9
— — de Hongrie.	14,5	1,1	11,1	1,6	5,4	65,6	»	»
— — d'Egypte...	13.5	1,1	19,1	1,5	6,0	58,8	»	»
— — d'Espagne...	13,2	1,8	8,9	1,8	7,3	63,6	»	1,4
— Tangarock.	14.8	1,9	12,2	1,4	7,9	57,9	2,3	1,6

Les analyses suivantes ont été extraites du *Précis de Chimie industrielle* de M. Payen, et se rapportent principalement à plusieurs céréales.

	AMIDON.	GLUTEN et autres matières azotées.	DEXTRINE, GLUCOSE, ETC.	MATIÈRES GRASSES.	CELLULOSE.	SILICE ET SELS.
Blé dur de Venezuela..........	58,12	22,75	9,50	2,61	4,00	3,02
— demi-dur de Brie.	68,65	16,25	7,00	1,95	3,40	2,75
— demi-blanc tousselle.	75,31	11,65	6,05	1,87	3.00	2,12
Seigle......	65,65	13,50	12,00	2,15	4,10	2,60
Orge........................	65,43	13,96	10,00	2,76	4 75	3,10
Avoine......................	60,59	14,39	9,25	5,50	7,06	3,25
Maïs........................	67,55	12,50	4,00	8,80	5,90	1,25
Riz.........................	89,15	7,05	1,00	0,80	1,10	0,90

On voit, par ces analyses, que dans la farine de froment le gluten peut varier de 8 à 20, et l'amidon de 55 à 67.

Comme le *levain* est un des ingrédients les plus communément employés pour faire le pain, nous commencerons par dire comment on se le procure.

A la fin d'une opération, on prélève une portion de pâte, qu'on laisse pendant 7 à 8 heures dans un endroit où la température est constante et douce. Dans ce laps de temps, la pâte augmente graduellement de volume et dégage une odeur alcoolique.

Pour commencer, et pour avoir la pâte qui doit se convertir en levain, on se sert de levûre de bière. Cette substance, étant un ferment, peut aussi servir à panifier la farine. D'un autre côté, pour s'en procurer, lorsqu'on n'est pas à la portée des brasseries, et pour commencer ainsi la confection du pain, on abandonne pendant six à sept jours, à une température d'environ 30°, une pâte épaisse faite avec une poignée de farine ; ensuite on la délaye dans 9 litres d'eau, où l'on aura préalablement fait digérer à chaud 3 litres d'orge germée réduite en poudre (malt). Ce mélange entrera en fermentation, produira une espèce de bière et certainement 1 litre au moins de levûre.

Ainsi, avec de la farine et de l'orge germée, on se procurera de la levûre ; avec de la levûre, on panifiera la farine pour la première fois, et l'on aura du levain ultérieurement et toujours.

La théorie de ce mode de préparation de la levûre est facile à comprendre : le gluten de la farine provoque, en s'altérant, le développement du ferment alcoolique : celui-ci, transporté dans

une infusion d'orge germée, détermine la fermentation, se reproduit, et donne lieu à la formation de la levûre.

Il n'est pas moins facile de comprendre comment la pâte de la farine paraît devenir elle-même un ferment. La levûre de bière, introduite dans la farine où elle trouve du glucose, ou tout au moins une matière prête à le devenir (dextrine), y détermine la fermentation ; si celle-ci fait trop de progrès, la farine, panifiée d'abord, se convertit en levain, parce que son gluten, en s'altérant, acquiert la propriété de faciliter le développement du ferment.

Dans les boulangeries, on appelle *levain de chef* le levain qui est préparé avec de la pâte déjà panifiée. Il devient du *levain de première*, si on le pétrit avec une quantité d'eau et de farine suffisante pour doubler son volume, tout en conservant le mélange à l'état d'une pâte assez ferme. Si, après six heures, on renouvelle une addition semblable, en ajoutant toutefois un peu plus d'eau pour avoir une pâte plus molle, on a un *levain de seconde* ; enfin une troisième addition donne le *levain de tous points*. En hiver, son volume doit être égal environ à la moitié de la pâte nécessaire pour une fournée ; en été, au tiers seulement. Pendant sa préparation, on y ajoute un peu de sel, destiné à relever plus tard le goût du pain.

Voici comment on procède au *pétrissage :* on ajoute d'abord au *levain de tous points*, la quantité d'eau nécessaire à la préparation de toute la pâte, et on fait un mélange homogène, dans lequel on introduit ensuite la quantité voulue de farine. Cette opération est appelée la *frase*. La masse est réunie dans le pétrin, où elle est travaillée et retournée de droite à gauche, de gauche à droite ; elle est successivement soulevée et abandonnée à son propre poids, afin d'y introduire de l'air. C'est ce que l'on appelle la *contre-frase*.

La pâte, ainsi préparée, est divisée en pâtons qu'on place ensuite entre les plis d'une longue toile, ou dans une corbeille garnie d'un tissu, ou dans une timbale de tôle, appareils que l'on dispose en avant du four pour leur ménager une bonne température. Dans ces circonstances, la fermentation s'active et les pâtons se gonflent : c'est à ce moment qu'il faut avoir assez d'habitude et d'expérience pour ne pas laisser faire trop de progrès à la fermentation, car elle changerait de nature : d'abord alcoolique, elle deviendrait acétique ; or, l'acide acétique pourrait liquéfier le gluten : dès lors, la masse perdrait de sa téna-

cité, les gaz qu'elle emprisonne trouveraient une issue, et il y aurait affaissement ; bref, la panification serait manquée. Cette dernière phase de la *fermentation panaire* est appelée l'*apprêt*. Les pâtons *apprêtés* n'ont plus qu'à être enfournés et cuits.

808. **Principaux résultats des recherches faites par M. Mège-Mouriès sur la panification.** — Le froment est composé d'une amande farineuse (*endosperme* ou *embryon*) recouverte par trois enveloppes : l'*épisperme*, l'*endocarpe* et l'*épicarpe*. Entre la dernière couche de l'amande et la première enveloppe blanche de son *épisperme* s'étend une membrane cellulaire contenant de la *céréaline*. Cette substance est une sorte de ferment qui, dissous dans l'eau, perd son action, soit à la température de 60°, soit après avoir été précipité par l'alcool concentré ou par les acides : mais à son état normal il agit en donnant lieu à des effets multiples. Il change, sous l'influence d'une température de 50°, l'amidon en dextrine et en glucose ; par son contact prolongé, il transforme la levûre en ferments lactique et butyrique, cause de l'acidité du pain ; enfin il décompose, en l'*humifiant*, le gluten que les acides auront déjà désagrégé.

Quant à la membrane (*son blanc*), réceptacle de la céréaline, elle est douée d'une action de présence capable de liquéfier le gluten et l'amidon, même après avoir été exposée à 100° pendant une heure, de transformer la partie farineuse de la graine en séve pendant la germination, aussi bien que le pain en chyme pendant la digestion, et la pâte en pain bis pendant la panification. D'après cela, il y a tout intérêt à séparer autant que possible les débris de cette membrane avant la panification : c'est à quoi M. Mège-Mouriès est parvenu à l'aide d'un courant d'air régulier.

Par quelques modifications introduites dans la mouture, M. Mège-Mouriès est parvenu, avec 100 kilog. de blé nettoyé, à obtenir du premier coup et par un seul blutage :

Fleur de farine	50^k	70,0
Premiers gruaux remoulus	20	
Gruaux blancs		7,0
Gruaux bis		5,0
		82,0
Sons (gros et petits)		16,0
Déchets		1,5
		100,00

Ces proportions doivent varier suivant la nature des blés, des moulins, des saisons, etc., etc.

Rien que le résultat de la mouture révèle la supériorité de la boulangerie suivant la nouvelle méthode, car elle dispose de 80 de farine panifiable au lieu de 70 pour 100 de blé, et elle obtient toujours du pain blanc de première qualité, puisque la céréaline et son enveloppe sont préalablement éliminées [1].

L'économie réalisée par cette différence représente 45 jours de nourriture en un an. C'est considérable.

[1] On s'attache généralement à diviser la farine en plusieurs produits, selon leur finesse et leur blancheur, après plusieurs repassages à la meule, de manière à assortir les nuances. On ne laisse pas tout ensemble les diverses parties de la farine, du blé, à l'exclusion du son, d'où il résulte qu'au lieu de trouver en moyenne 2 $\frac{0}{0}$ d'azote, ou plus de 12 $\frac{1}{2}$ $\frac{0}{0}$ de gluten dans la farine, on trouve, moyennement 1,55 $\frac{0}{0}$ d'azote et 8,27 $\frac{0}{0}$ de gluten.

Suivant les recherches de M. Barral, dans le système de fabrication *du pain blanc à outrance* qui tend à prévaloir, la moitié des principes nutritifs du blé est perdue pour l'alimentation de l'homme, puisque dans toutes les farines commerciales, non-seulement on trouve plus d'eau que dans le blé, mais la diminution de la proportion d'azote est de plus du quart, et que de 100 de blé on n'en tire que 70 de farine.

Le même savant a observé que le rapport moyen de la croûte à la mie est de 24 à 76 $\frac{0}{0}$ de pain, et que l'hydratation de la croûte s'est trouvée comprise entre 8,67 et 35,44 $\frac{0}{0}$, tandis que celle de la mie s'est maintenue entre 33,16 et 49,20.

En dosant l'azote de la croûte et de la mie, M. Barral a trouvé qu'à l'état sec, le premier est au second comme 2,37 est à 1,93 $\frac{0}{0}$, et qu'à l'état normal le rapport est de 1,97 à 1,06, ce qui revient à dire que ceux qui mangent de la croûte absorbent un aliment qui est presque deux fois plus nourrissant que la mie, l'un et l'autre considérés sous le même poids.

Ainsi s'explique la préférence que l'on doit donner au pain bien cuit, aux panades préparées avec de la croûte (à l'usage des enfants) et à l'eau panée faite avec de la croûte rôtie. Enfin ces préférences sont justifiées par ce fait que la croûte est plus soluble dans l'eau que la mie, et que par conséquent elle doit être d'une plus facile digestion.

De plus, si l'on compare deux volumes égaux d'infusion de poids égaux de croûte sèche et de mie également sèche, on trouve que la première dose plus du double d'azote que la seconde, et pour parler avec plus de précision, on trouve que la partie soluble de la croûte dose de 7 à 8 $\frac{0}{0}$ d'azote, tandis que la partie soluble de la mie ne dose que de 2 à 3 $\frac{0}{0}$. Ainsi, la plus grande solubilité de la croûte (*a*) provient notamment de ce que le gluten de la croûte exposé directement à la température de 200 à 220° que présentent les fours de boulangerie, a subi une transformation remarquable. On peut dire que la partie soluble de la croûte est plus azotée que le jus de la viande.

D'ailleurs, le gluten chauffé en vase clos à la température de 220° se liquéfie complétement en dégageant un peu d'acide carbonique.

(*a*) La plus grande solubilité de la croûte avait déjà été remarquée depuis longtemps par M. Payen, mais ce chimiste l'attribuait à la transformation, pendant la cuisson, de l'amidon en dextrine ou en amidon grillé (léiocome).

Nous n'entrerons pas dans les détails de la panification à cause de leur caractère essentiellement technique.

809. **Intervention frauduleuse du sulfate de cuivre dans la panification.** — Dans le procédé ordinaire de panification, le pain préparé avec de la farine de qualité inférieure, et par les procédés ordinaires, n'a jamais cette blancheur dans la mie et cette nuance dorée dans la croûte qui caractérisent l'excellent pain : une quantité très-faible de sulfate de cuivre, outre qu'elle lui communique des qualités, rend la panification plus prompte et la main-d'œuvre plus facile.

Des proportions excessivement faibles de sulfate de cuivre ne peuvent être nuisibles à la santé, mais il pourrait se faire qu'une distribution inégale dans la pâte, ou bien une prédisposition morbide dans celui qui ferait d'un pareil pain sa principale nourriture, fussent la cause d'inconvénients fort graves. C'est pourquoi il est bon que l'on connaisse le moyen de découvrir une aussi fâcheuse sophistication. C'est à M. Kuhlmann que l'on doit le procédé que nous décrirons.

On incinère complétement dans une capsule en platine 200 grammes de pain ; la cendre est traitée par de l'acide azotique, et le mélange est évaporé jusqu'à ce qu'il ait pris la consistance d'une pâte poisseuse : on y ajoute alors 20 grammes d'eau distillée, et on filtre. Dans la liqueur filtrée on verse un excès d'ammoniaque liquide, puis quelques gouttes de sous-carbonate d'ammoniaque. On sépare, par la filtration, le dépôt que ces deux réactifs ont déterminé ; par l'évaporation, on réduit à un petit volume la liqueur filtrée, et, après l'avoir légèrement acidulée avec de l'acide azotique, on la divise en deux parties : on verse sur l'une d'elles une goutte de prussiate jaune de potasse (cyanoferrure de potassium), sur l'autre, un peu d'hydrosulfate d'ammoniaque. S'il y a fraude, le premier de ces deux réactifs produit dans la liqueur une coloration rose et plus tard un léger dépôt cramoisi formé de cyanure double de cuivre et de fer ; le second réactif communique au liquide une teinte légèrement fauve, qui sera suivie à la longue par la formation d'un précipité brun de sulfure de cuivre.

On a aussi introduit dans le pain, pour lui donner un plus bel aspect, de l'*alun* et du *carbonate de magnésie* ; mais cette fraude, toujours répréhensible, n'est pas aussi dangereuse que la précédente.

809 *bis*. **Cuivre normal des farines.** — Comme le blé ren-

ferme du cuivre normal, il a paru utile à M. Donny de comparer entre elles les quantités de ce métal que l'on trouve dans le pain falsifié et dans les farines. Voici les résultats :

NOM DES SUBSTANCES.	QUANTITÉ DE CUIVRE contenue dans un kilogramme.	
Farine de 1re à 3e qualité	0gr,00111	à 0gr,0028
— de seigle de 2e qualité	0 ,0031	à 0 ,0033
Recoupettes de cubanca	0 ,0024	à 0 ,0041
— et son moulu	0 ,0058	
Pain blanc adultéré	0 ,0153	à 0 ,070
— — de ménage, 3e qualité	0 ,0150	
— — — 4e qualité	0 ,0141	à 0 ,208

ALTÉRATIONS DES FARINES ET DU PAIN.

810. **Pain avec excès d'eau.** — Aux altérations que nous venons de signaler d'autres s'ajoutent qui sont indépendantes de la mauvaise foi. L'excès d'eau que renferme la mie, par exemple, peut donner naissance à plusieurs sortes de moisissures : une des plus remarquables est celle qui est due au champignon nommé *oïdium aurantiacum*, dont les sporules végètent très-rapidement sous l'influence de la chaleur et de l'humidité. On a eu un exemple de cette altération spontanée dans les pains de munition de Paris en 1843 : ils devenaient rouges en peu de temps, et répandaient une odeur désagréable. On y remédie en introduisant moins d'eau [1] et plus de sel dans la pâte, et surtout en hâtant la consommation du pain.

810 *bis*. **Seigle ergoté dans les farines.** — Il arrive trop souvent que les farines sont de mauvaise qualité par cela seul qu'elles renferment du *seigle ergoté*. Quelques procédés ont été proposés pour constater dans les farines la présence de ce poi-

[1] D'après M. Payen, le pain tendre des boulangeries civiles présente $\frac{5}{6}$ de mie et $\frac{1}{6}$ de croûte : la mie contient 45, la croûte 15, et le tout ensemble 40 $\frac{0}{0}$ d'eau.

On croit assez généralement que le pain tendre diffère du pain rassis par une plus forte proportion d'eau, et l'on attribue à une dessiccation progressive la consistance qu'il acquiert après qu'on l'a retiré du four. Comme conséquence, on admet que le pain est plus nutritif quand il est rassis, par la raison qu'à poids égal, il renferme plus de matières sèches. M. Boussingault ayant montré que le pain ne perd en vieillissant qu'une très-faible quantité d'eau, et que tout rassis, il ne reprend pas moins toutes les qualités du pain frais, si on le chauffe de telle sorte que la température de la mie monte à 70°, a conclu que *ce n'est pas par une moindre proportion d'eau que le pain rassis diffère du pain tendre, mais par un état moléculaire particulier qui se manifeste pendant le refroidissement, se développe ensuite, et persiste aussi longtemps que la température ne dépasse pas une certaine limite.*

son. Nous nous bornerons à celui de M. Laneau, qui nous a paru être le moins incertain.

La farine soupçonnée est placée sur une assiette en porcelaine : on y ajoute une dissolution alcaline composée de 0g,5 de potasse à l'alcool, et 100g d'eau distillée ; on mélange, et après 2 à 3 minutes de réaction, on introduit dans la pâte quelques gouttes d'acide azotique à 16°, afin de la rendre légèrement acide, puis on sature de nouveau l'acide avec l'eau alcaline.

Si la farine contient une certaine quantité de seigle ergoté, elle changera d'aspect ; sa couleur deviendra plus foncée avec l'alcali, et elle virera au rose rougeâtre avec l'acide, pour reprendre sa couleur primitive par une nouvelle addition d'eau alcaline.

Il sera utile de faire des essais comparatifs avec des farines dans lesquelles on aura introduit de 1 à 5 pour 100 de poudre de seigle ergoté, et avec de la farine pure [1].

810 *ter*. **Farine fraudée avec de la fécule de pomme de terre [2]**. — On met un peu de farine sur le porte-objet d'une loupe montée (grossissant 20 à 25 fois), et on la délaie dans de l'eau, contenant tout au plus 2 pour 100 de potasse. En observant avec la loupe, on verra qu'au milieu d'une foule de grains amylacés à peine gonflés, il y en a qui sont très-gros et très-transparents. Ces derniers sont les grains de la fécule, les premiers sont ceux de l'amidon.

811. **Farine fraudée avec la graine de lin en poudre.** — On opère comme dans le cas précédent, mais la dissolution doit contenir 10 à 14 pour 100 de potasse.

Quand même il n'y aurait que 1 pour 100 de graine de lin, on verra dans le liquide où s'est dissoute la matière amylacée, de

[1] Voici un autre procédé recommandé par M. Jacoby. On traite deux fois par 30 grammes d'alcool bouillant la farine suspecte. On passe à travers un linge et on exprime bien le bourrelet. On introduit le résidu dans un tube, on agite avec 10 grammes d'alcool et on laisse déposer ; le liquide surnageant doit être incolore, si les deux premiers traitements alcooliques ont été suffisants pour éliminer les matières grasses et les matières résineuses de la farine.

On verse sur les 10 grammes d'alcool incolore 10 à 20 gouttes d'acide sulfurique et on agite. Si la farine contient du seigle ergoté, l'alcool acquerra une teinte rouge plus ou moins foncée suivant le degré de son impureté. Si la farine est pure, le liquide acide reste incolore ou tout au plus jaunâtre sans nuance rouge.

Pour se faire une idée de la quantité de seigle ergoté qui peut se trouver dans la farine, il faut faire une expérience avec de la farine pure à laquelle on aura ajouté $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 $\frac{0}{0}$ de seigle ergoté.

[2] Ce procédé ainsi que les suivants ont été trouvés par M. Donny.

petits carrés ou de petits rectangles réguliers d'un aspect vitreux, le plus souvent colorés en rouge. Ces petits fragments proviennent de l'enveloppe de la graine de lin.

812. **Farine fraudée avec des graines de légumineuses.** — C'est le même procédé que le précédent. Il faut toutefois que la farine qui doit être déposée sur le porte-objet du microscope soit préalablement blutée. Au lieu de carrés ou de rectangles, on y verra des débris du tissu cellulaire propre aux graines des légumineuses. Pour se faire une idée de l'aspect de cette sorte de tissu, il faudrait examiner une fois pour toutes la farine d'une légumineuse elle-même.

D'après M. Martens, on constate la présence de la farine des légumineuses dans la farine de blé, au moyen de l'acide acétique. Ce réactif versé sur une infusion de blé pur ne donne aucun précipité; versé sur une infusion de farine de graines de légumineuses, il donne lieu à un précipité très-sensible. Cependant, les farines mal blutées ou avariées, d'épeautre, d'orge, de sarrasin et de maïs, produisent une réaction analogue.

813. **Farine fraudée avec du riz ou du maïs.** — On fait une pâte avec la farine suspecte, et on la malaxe sous un filet d'eau, en recevant le liquide sur un tamis de soie. L'amidon que l'on prépare ainsi, sera soigneusement lavé, puis examiné au microscope. On remarquera des fragments anguleux demi-translucides, colorés en jaune-paille. Ces fragments ne sont que des grains d'amidon soudés ensemble, qui, dans la partie cornée du périsperme du riz et du maïs, formaient une masse anguleuse assez grosse.

814. **Farine fraudée avec du sarrasin.** — Même procédé que le précédent. Les fragments sont incolores, et ils ne sont pas aussi anguleux que ceux qui proviennent du riz et du maïs. Au surplus, ces derniers sont d'ordinaire isolés, tandis que ceux du sarrasin sont souvent agglomérés.

815. **Farine fraudée avec des vesces ou des féveroles.** — On humecte les bords intérieurs d'une capsule en porcelaine, puis on les saupoudre avec la farine que l'on veut examiner : en renversant la capsule on se débarrasse de la portion de farine qui n'adhère point. Dans le fond de cette capsule, on en met une seconde plus petite contenant de l'acide azotique : on recouvre avec une lame de verre, puis on chauffe de manière à évaporer un peu d'acide. Dès que la farine a jauni, on rem-

place l'acide par de l'ammoniaque, et on abandonne le tout à l'air. On verra bientôt que la farine prend une teinte rosée, et à l'aide d'une bonne loupe, on remarquera des taches rouges carminées caractéristiques. On ne connaît que les farines de féveroles et de vesces, qui rougissent sous l'action successivement appliquée de la vapeur azotique et de la vapeur ammoniacale.

Le son et les déjections d'insectes donnent lieu à des réactions semblables; mais une dissolution de potasse à un dixième fait disparaître les taches provenant des vesces et des féveroles, tandis qu'elle ne fait éprouver aucun changement aux taches dues au son, et transforme en un résidu poisseux les déjections des insectes. Néanmoins, il est reconnu que la farine du froment dit *cubanca*, celle du froment d'Odessa, de Kœnigsberg et de l'épeautre présentent la même réaction que la farine de vesces et de féveroles.

816. **Pain sophistiqué avec de la fécule.** — Les sophistications faites avec de la fécule de pomme de terre et de la farine de graine de lin, peuvent être découvertes, par les moyens déjà indiqués (810 *ter*, 811), même lorsqu'on opère sur du pain. Dans ce cas, on écrase sur le porte-objet du microscope une miette de pain, qu'on mouille avec la solution alcaline.

817. **Pain contenant de la farine de vesces ou de féveroles.** — Pour découvrir la présence de la farine de féveroles ou de vesces dans le pain, on délaye la mie dans de l'eau froide, et on jette la bouillie sur un tamis. On laisse reposer le liquide, qui se séparera en deux couches: la supérieure sera évaporée à consistance d'extrait, puis traitée par l'alcool; la solution alcoolique sera évaporée à son tour, le résidu extractif qu'elle laissera prendra une belle couleur rouge sous l'action successive des vapeurs azotique et ammoniacale.

RÉSUMÉ.

799 et 800. On admet généralement que la fermentation alcoolique, considérée pour le cas du jus des raisins, dépend de ce que ce jus renferme un principe protéique qui, sous l'influence d'une faible quantité d'oxygène, se modifie, devient insoluble et passe à l'état de ferment. Le ferment dédouble le sucre en acide carbonique et en alcool, en même temps il change de nature. L'action du ferment sur le sucre n'est qu'une simple action de contact favorisée par l'eau et par une température suf-

fisamment élevée. Enfin, le ferment est un être organisé doué de la faculté de se reproduire.

801. Dans la fermentation du moût de raisin, le ferment, à mesure qu'il se reproduit, s'épuise en agissant sur le sucre; dans la fermentation de la bière, il se reproduit plus de ferment qu'il ne s'en épuise, attendu que le moût du malt est très-riche en matières albuminoïdes : voilà pourquoi dans un cas on n'obtient pas de ferment, et dans l'autre on en obtient notablement (levûre de bière). Un ferment et du sucre seul produiront la fermentation, mais non pas la reproduction du ferment. Les antiseptiques qui entravent la vie végétale et animale suspendent l'action du ferment, puisque celui-ci est un être organisé et vivant.

802. Le sucre subit des fermentations diverses, selon la nature des ferments dont il éprouve l'action. De même qu'il peut se transformer en alcool et acide carbonique, il pourra se métamorphoser en acide lactique, ou devenir acide acétique, acide butyrique, etc., etc., ce qui prouve qu'il existe des ferments alcoolique, acétique, lactique, etc., etc.

803. L'ensemble des phénomènes morbides qui se manifestent dans les maladies miasmatiques autorisent à ranger les *miasmes* parmi les ferments.

803 *bis* à **806.** Il résulte des expériences de M. Pasteur que la fermentation n'est pas un acte corrélatif de la mort des ferments, mais de leur organisation et de leur vie, attendu que les ferments, pour s'organiser, se développer et agir, ont besoin de s'assimiler une partie du carbone du sucre; par conséquent, la fermentation ne peut pas être non plus un phénomène de *simple contact ou de mouvement communiqué.*

806 *bis* et *ter*. Dans la fermentation alcoolique du sucre, outre les produits principaux (alcool et acide carbonique), il se forme constamment de l'acide succinique, de la glycérine, et quelquefois de l'acide lactique et de la mannite; ces derniers produits sont le résultat d'une fermentation simultanée et parallèle à la fermentation alcoolique, qui est la prédominante.

Si la levûre est en excès par rapport au sucre, l'acide carbonique et l'alcool qui se forment sont en quantité plus grande que le sucre n'en peut fournir. Cela est dû à la cellulose de la levûre elle-même, qui se transforme en glucose pour fournir de la nourriture carbonée aux jeunes bourgeons de la levûre.

807. La panification de la farine est un résultat de fermentation : le *levain* joue le rôle de ferment autant que la *levûre de bière,* qui peut le remplacer dans la fabrication du pain. Les phases successives de la panification sont : le *pétrissage de la pâte*, sa *fermentation* et son *apprêt*.

808. Entre l'*épisperme* et la couche supérieure de l'*endosperme*, il existe la *céréaline*, qui est un ferment à plusieurs effets : ferment dextrinique et glucosique d'abord, il peut déterminer plus tard et indirectement la fermentation lactique et butyrique; enfin, il peut dénaturer le gluten en l'*humifiant*. La couleur du pain bis, son acidité, sa compacité, tiennent moins à la présence du son qu'à celle de la céréaline dans le son même et dans les gruaux. Élimine-t-on l'action de la céréaline, le pain sera toujours blanc. Voilà précisément en quoi consiste la supériorité du procédé de panification proposé par M. Mège-Mouriès.

809 et **809** *bis*. Quelques millionièmes de sulfate de cuivre facilitent la panification des farines de qualité inférieure et en améliorent le produit. On découvre cette fraude en dosant la quantité de cuivre contenue dans le pain, qui, à son état normal, doit en renfermer à peine 3 millionièmes. L'alun et le carbonate de magnésie donnent à leur tour de la blancheur à la mie et un aspect agréable à la croûte.

810. Le pain confectionné avec un excès d'eau moisit facilement, et, dans quelques circonstances, il devient rouge-orange.

810 *bis*. On constate la présence du *seigle ergoté* dans les farines, en en soumettant la pâte à l'action successive des alcalis et des acides.

810 *ter* à **812**. On constate que les farines sont fraudées soit avec de la *fécule*, soit avec des farines de *graines de lin* ou de *légumineuses*, en les observant au microscope, après les avoir délayées dans une dissolution plus ou moins concentrée de potasse. La fécule de pomme de terre se gonfle considérablement; la farine de lin laisse voir de petits rectangles réguliers d'aspect vitreux et souvent rouges; la farine des légumineuses est toujours accompagnée de débris d'un tissu cellulaire propre à cette sorte de graine.

813 et **814**. L'amidon obtenu par la malaxation de la pâte de farine où se trouve du *riz* ou du *maïs* renferme des fragments anguleux microscopiques demi-translucides et ayant une couleur jaune-paille : si ces fragments sont incolores, mais anguleux et agglomérés, c'est un signe qu'ils proviennent du *sarrasin*.

815. On reconnait qu'une farine est fraudée avec des *vesces* ou des *féveroles* à la teinte rosée que quelques-uns de ses points manifestent, lorsqu'on les expose successivement à l'action des vapeurs azotique et ammoniacale.

816. C'est encore à l'aide d'une dissolution de potasse qu'on découvre la *fécule* dans la mie du pain, lorsqu'on l'examine à la loupe après l'avoir mouillée avec de la liqueur alcaline.

817. La farine de *vesces* et de *féveroles*, dans le pain, est constatée par les mêmes moyens que pour la farine (815), à cela près qu'on opère sur l'extrait alcoolique de la mie.

LIVe LEÇON

FABRICATION DES BOISSONS. — DISTILLATION DES LIQUEURS FERMENTÉES

SOMMAIRE. VIN. — 817 *bis*. *Foulage* du raisin. — 817 *ter*. *Fermentation* du moût. — 818. *Décuvage* et *pressurage*. — 819. Le pressurage précède la fermentation dans la fabrication du vin blanc. — 820. *Collage des vins*. — 821. Préparation du *vin de Champagne*. — 822. La fermentation alcoolique du sucre des raisins n'est pas la seule cause de la vinification. — 823. Altérations du vin ; (*a*) *acidité*; (*b*) *pousse*; (*c*) *graisse*; (*d*) *bleuissement*; (*e*) *goût de fût*; (*f*) *vin tourné*. — 824. Action améliorante du froid sur les vins. — 825. Sophistications des vins ; (*a*) addition d'*alcool*; (*b*) addition d'*eau*; (*c*) addition d'*alun*; (*d*) coloration artificielle au moyen de *fleurs*, *de baies*, etc., etc. — CIDRE ET POIRÉ. — 826. Fabrication du *cidre*. — 827. Maladies du cidre. — 827 *bis*. Fabrication du *poiré*. — BIÈRE. — 828. Fabrication de la bière : (*a*) *maltage* ou germination de l'orge ; (*a'*) théorie du maltage ; (*b*) saccharification ou *brassage*; (*b'*) théorie du brassage ; (*b''*) augmentation du moût de bière par addition de glucose : inconvénients de cette pratique; (*c*) *houblonnage*; (*d*) *fermentation*. — 829. Bière de Bavière. — 830. Propriétés nutritives de la bière. — ART DE LA DISTILLERIE. — 831. Distillation industrielle des liquides fermentés. — RÉSUMÉ.

VIN.

Le vin est la liqueur obtenue par la fermentation du jus des raisins. Il suffit de connaître ce que le raisin renferme pour comprendre pourquoi son jus fermente. On y trouve du sucre, des matières albuminoïdes, des principes colorants, du tannin, de la pectine, des substances grasses et plusieurs sels, entre autres du tartrate de potasse.

Il existe un nombre infini de variétés de vins. Cela se conçoit, car il existe un nombre infini de variétés de vignes, dont les produits peuvent encore différer entre eux à cause des circonstances de culture. On sait que les coteaux bien insolés donnent les vins les plus estimés ; et l'influence de la température est telle que, sur un même coteau, à des hauteurs différentes, on obtient des qualités de vins très-variables. Les localités dont la température moyenne est de 10° à 11° sont considérées comme la limite de la culture de la vigne en Europe ; mais il faut ajouter, avec M. Boussingault, que la chaleur moyenne du cycle de végétation doit être au minimum de 15°, et celle de

l'été de 19° à 18°. Une contrée qui ne se trouverait point dans de pareilles conditions climatériques ne pourrait avoir de bons vignobles, quand même sa température moyenne annuelle serait supérieure à 11°.

La composition du sol exerce aussi une influence qui se porte plutôt sur le bouquet ou le parfum que sur la qualité; en effet, on fabrique de très-bons vins avec des raisins venus sur des terres de nature très-différente. Les meilleurs crus de la Bourgogne se trouvent sur un sol argilo-calcaire; ceux de la Champagne, sur un sol plus calcaire encore; les vignes de l'Ermitage végètent sur un sol granitique; celles de Châteauneuf, sur un sol siliceux; des sables gras donnent le Grave et le Médoc; le vin de Lamalgue provient d'un sol schisteux, etc.

La vigne obéit si facilement aux influences qui l'entourent, qu'il est même important de choisir les engrais qui doivent la nourrir. Les engrais trop actifs accroissent le produit aux dépens de la qualité; ceux à odeur forte et désagréable (boues de grandes villes, matières fécales non désinfectées) en altèrent l'arôme. Les engrais inodores et à décomposition lente (chiffons de laine, rognures de corne, noir animalisé, marc de raisin épuisé, etc., etc.) conviennent le mieux.

Les manipulations particulières à la fabrication du vin, bien qu'elles diffèrent suivant les localités, se réduisent à quatre: le *foulage du raisin*, la *fermentation du moût*, le *décuvage* et le *pressurage*.

817 *bis*. **Foulage du raisin.** — Le foulage a pour but d'exposer momentanément le suc de raisin à l'action de l'air, sans quoi le suc ne pourrait pas entrer en fermentation. On foule les raisins par le piétinement : tous les autres moyens ont été abandonnés. On a aussi recommandé de séparer le grain de la *rafle* avant de l'encuver; mais cette recommandation est rarement suivie, parce que l'égrenage paraît rendre les vins *filants* [1].

[1] Dans plusieurs contrées on introduit du plâtre dans le moût en vue d'obtenir du vin d'une facile conservation. M. Chancel a étudié l'action que le plâtre peut exercer dans la fabrication du vin, et il est arrivé à démontrer que le plâtre a pour effet :

1° De faire passer du marc dans le vin la moitié de l'acide tartrique qui, sans son intervention, resterait dans le marc à l'état de tartre;

2° D'augmenter le degré acidimétrique du vin, d'en aviver la couleur et d'en assurer la stabilité;

3° D'introduire dans le vin, sous forme de sulfate, la majeure partie de la potasse qui se trouve dans le marc à l'état de bitartrate.

817 *ter*. **Fermentation du moût.** — Le raisin foulé et encuvé ne tarde pas à entrer en fermentation, si toutefois la température ambiante n'est pas inférieure à 15°. A mesure que la fermentation avance, la température de la masse augmente, si bien que dans des cuves d'une grande capacité, et en plein travail, le thermomètre monte quelquefois jusqu'à 30°. C'est alors que les matières solides, soulevées par le dégagement du gaz acide carbonique, s'accumulent à la surface, et forment comme une croûte qu'on appelle le *chapeau*. La fermentation est déjà développée au deuxième jour d'encuvage et continue jusqu'au troisième. Dès ce moment, on foule et on brasse le mélange jusqu'à ce que le *chapeau* soit entièrement immergé dans la masse liquide. Après le brassage et le foulage, la fermentation recommence moins tumultueuse ; bientôt elle s'affaiblit, et l'on passe alors au *décuvage*.

Le séjour du moût dans la cuve ne doit pas se prolonger jusqu'à la transformation totale du sucre en alcool, car l'air, en vertu de son pouvoir oxydant et de la présence des matières organiques, peut transformer une partie de l'alcool en acide acétique. C'est pour éviter cet inconvénient que plusieurs fabricants ont employé des cuves munies d'un couvercle en bois percé d'une seule ouverture, pour laisser dégager le gaz. Une bonde hydraulique[1] posée sur cette ouverture devait prévenir le libre accès de l'air. D'autres fabricants ont employé des cuves dans lesquelles un grillage, disposé horizontalement sur le moût, aux trois quarts de la hauteur, était destiné à tenir immergé le chapeau.

La première fermentation dure, pour les vins ordinaires, de trois à huit jours : dans certaines localités, le vin reste encuvé d'un mois à six semaines. Dans ce dernier cas, on ferme les cuves au bout de huit jours, à l'aide d'un couvercle luté.

[1] La bonde hydraulique la plus simple que l'on puisse employer, est une bonde ordinaire percée d'un trou ; sur ce trou on pose une petite sphère qui est soulevée par l'acide carbonique qui se dégage. C'est une véritable soupape.

Mais toutes ces prétendues améliorations n'ont pas donné les résultats qu'elles promettaient Le *chapeau* suffit pour préserver le moût de l'action de l'air, quand on ne le brise pas chaque jour. Il est vrai que le liquide dont le chapeau est imprégné ne manque pas de s'acidifier ; même à l'acidité succède la putréfaction, ainsi que le prouve l'odeur nauséabonde qui parfois se dégage des cuves. Mais M. Vergnette-Lamotte s'est assuré que toutes ces altérations ne pénètrent qu'à une faible profondeur ; en sorte que pour soustraire le vin à ces matières acides ou putréfiées, il suffit, avant de procéder au brassage, d'enlever soigneusement la partie extérieure du *chapeau* sur une épaissenr de 15 à 20 centimètres.

818. **Décuvage et pressurage.** — On fait le *décuvage* ou la *vidange* en puisant au fur et à mesure le vin qui s'infiltre dans un panier enfoncé dans le chapeau; ou bien en le soutirant par un robinet situé près du fond de la cuve. Le liquide soutiré est placé dans des fûts qu'on ne charge qu'aux $\frac{4}{5}$ de leur capacité, et qu'on laisse débouchés pendant quelques jours, attendu que la fermentation y continue encore avec une certaine force.

Le résidu du décuvage est porté au pressoir : le liquide qui en sort est réuni à celui qui est déjà décuvé, quoique le premier soit un peu plus astringent que le dernier.

C'est ainsi que l'on prépare le *vin rouge*, ou légèrement *jaune*, suivant que l'on s'est servi de raisins rouges ou blancs.

819. **Le pressurage précède la fermentation dans la fabrication du vin blanc.** — Quand on veut du vin blanc, on fait précéder la fermentation par le pressurage ; le reste marche de la même manière. Voici pourquoi. La matière colorante du raisin se trouve dans la pellicule du grain, et ne peut se dissoudre qu'à la faveur de l'alcool ; c'est donc après que la fermentation est déjà assez avancée dans le moût, que celui-ci pourra se colorer : or, si la fermentation a lieu, lorsque les pellicules du raisin sont restées dans le pressoir, évidemment il ne pourra plus y avoir de coloration, puisqu'il n'y aura plus de matière colorante. Ainsi la coloration du vin n'est pas due à la couleur des raisins, mais à la manière dont ceux-ci sont traités.

820. **Collage des vins.** — Le vin séparé du marc continue à fermenter lentement et à dégager de l'acide carbonique : en attendant il s'éclaircit, et les matières étrangères qui le rendaient trouble se déposent et forment ce que l'on appelle la *lie*. On le soutire de nouveau, et quelques mois plus tard, c'est-à-dire au printemps, on procède au *collage*.

L'opération du collage a pour but non-seulement de rendre le vin limpide, mais encore de lui enlever le principe albuminoïde qu'il tient en suspension : on élimine ainsi une cause de fermentation, qui tend à se développer à l'époque où la température commence à s'élever dans les celliers.

On colle les vins rouges avec du blanc d'œuf, du sang, ou de la gélatine. Ces substances s'unissent au principe astringent du vin (tannin), et forment un composé insoluble floconneux, qui, en se déposant, entraîne avec lui un peu de matière colorante, et en même temps tout ce qui trouble le vin.

On ajoute souvent du sel marin aux substances clarifiantes, dans le but de prévenir l'acidité du vin.

La colle de poisson est préférée pour coller les vins blancs, parce qu'elle s'y coagule, bien qu'elle y rencontre peu de tannin.

821. **Préparation du vin de Champagne.** — Presque tous les vins mousseux de Champagne se préparent avec du raisin rouge, dont le jus est généralement plus sucré que celui du raisin blanc. Par une première pression, on extrait un liquide, qui donne le vin le plus blanc ; puis, le marc étant foulé et soumis à une pression nouvelle, on obtient un jus qui donne le vin rosé.

Les moûts sont mis dans de grands tonneaux où la fermentation tumultueuse s'établit, et où le vin se débarrasse d'une partie de son principe albuminoïde sous forme d'écume ou de dépôt. Après 24 heures, on soutire dans des tonneaux que l'on conserve pleins, et qu'on ferme avec une bonde hydraulique. On soutire et on colle successivement trois fois, à un mois d'intervalle, puis on introduit le vin ainsi épuré, dans des bouteilles, après y avoir ajouté de 3 à 5 p. 100 de sucre candi.

Les bouteilles doivent être fermées par des bouchons maintenus avec un fil de fer, et conservées dans une position horizontale. Le sucre que l'on a ajouté lors de l'*embouteillage* éprouve la fermentation alcoolique sous l'influence du principe albuminoïde qui existe encore dans le vin : le gaz acide carbonique, ne pouvant s'échapper, reste coercé dans le vin même et le rend mousseux ; et comme le sucre que l'on a ajouté est en excès, relativement au principe albuminoïde, il en résulte que le vin, quoiqu'un peu aigrelet à cause de l'acide carbonique qu'il renferme, n'en conserve pas moins un goût légèrement sucré.

Pendant la fermentation, le vin se trouble, et forme un dépôt. C'est pourquoi il faut, après six mois, procéder au *dégorgeage*, l'opération la plus délicate de la fabrication du vin de Champagne. A cet effet, on agite un peu la bouteille, afin de détacher le dépôt, et on la renverse graduellement, jusqu'à ce qu'elle devienne verticale, le goulot en bas : de cette manière le dépôt descend sur le bouchon. En ouvrant légèrement la bouteille, la pression intérieure chasse le liquide avec force, et fait sortir le dépôt.

822. **La fermentation alcoolique du sucre des raisins**

n'est pas la seule cause de la vinification. — Si, par manque de soins, on peut faire de mauvais vin avec des raisins d'excellente qualité, jamais, au contraire, on ne fera de bon vin avec du raisin de qualité inférieure, quel que soit le soin qu'on y apporte. Aussi, du raisin qui n'aura pas mûri suffisamment donnera toujours un vin acide et peu alcoolique. On peut remédier quelque peu à cet inconvénient, en introduisant du sucre dans le moût. Mais on se formerait une bien fausse idée de la véritable constitution du vin, si l'on ne voyait dans la *vinification* que le changement du sucre en alcool. Pendant le travail de la vinification, l'alcool devient latent, pour ainsi dire, car il s'engage dans des combinaisons qui contribuent, avec les huiles essentielles particulières au raisin, à développer les parfums si variés que l'on appelle *bouquets des vins*. Cela paraît si vrai, qu'avec des raisins extrêmement mûrs, très-sucrés, et sans aucune acidité, on obtient souvent un vin fortement alcoolique, mais presque dépourvu d'arôme. C'est en partant de ce fait que M. Vergnette-Lamotte explique pourquoi le vin soutiré de la cuve est plus spiritueux mais moins odorant que le vin plus acide extrait par le pressurage [1].

823. **Altérations du vin.** — *a. Acidité.* Si plusieurs des maladies des vins proviennent de la mauvaise qualité du raisin ou de l'imperfection des procédés de vinification, toujours est-il que quelques altérations résultent d'une conservation mal soignée [2].

L'*acidité*, par exemple, est la maladie la plus commune. Les

[1] MM. Liebig et Pelouze ont découvert dans les résidus de la distillation des vins, un éther composé connu sous le nom d'*éther œnanthique* ($C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^3$). Cette substance paraît être le résultat du contact prolongé de l'alcool avec un acide qui se forme pendant la fermentation du moût.

[2] Les résultats des études de M. Pasteur sur la conservation des vins peuvent se résumer ainsi :

1° Le vin se fait en passant de l'état de vin jeune à l'état de vin vieux, presque exclusivement par l'influence de l'oxygène de l'air ;

2° Le vin ne s'altère point de lui-même, par un mouvement intérieur dû à des circonstances inconnues. Toutes les fois qu'il devient malade, c'est par l'action de végétations parasites qui s'y développent sous des influences diverses ;

3° Les dépôts des vins ont exclusivement pour cause, soit une oxydation produite par l'oxygène de l'air, soit la présence des parasites, dont l'auteur parle, soit ces deux causes réunies ;

4° Les dépôts dus à l'influence de l'oxygène sont des dépôts adhérents dans la plupart des cas. Ceux qui proviennent de la présence des parasites sont toujours *flottants*, et conséquemment nuisibles, au double point de vue physique et chimique ;

5° Le problème si important à résoudre de la conservation des vins consiste donc

causes qui l'engendrent sont l'accès de l'air dans les bouteilles ou dans les fûts, la température trop élevée du cellier, les commotions.

Toutes ces causes se rattachent, on le voit, au mode de conservation. On peut y remédier en ajoutant au vin acide du *tartrate neutre de potasse*. Ce sel partage sa base avec l'acide acétique : d'une part, il se forme du *bitartrate de potasse* qui se dépose en vertu de sa faible solubilité, et, d'autre part, il se forme de l'*acétate de potasse*, qui est un sel très-peu sapide : dès lors l'acidité du vin disparaît.

b. Pousse. La *pousse* se manifeste spécialement dans les vins dont les tonneaux qui les contiennent n'ont pas été *soufrés*. Cette maladie consiste en une fermentation particulière qui se développe tout à coup dans le fût, et détruit le sucre qui avait échappé à la première fermentation. Le vin acquiert ainsi une saveur amère. On arrête cette fermentation extraordinaire en transvasant le vin dans des barriques où l'on a fait brûler une mèche enduite de soufre.

à empêcher le développement des parasites du vin, à détruire leurs germes, ou mieux à supprimer leur vitalité propre.

L'auteur ne croit pas que le vin soit un liquide dont les divers principes réagissent continuellement les uns sur les autres par des affinités mutuelles lentes. Il ne nie pas qu'il ne puisse se former dans le vin des éthers, par exemple ; mais cette circonstance n'exerce aucune influence sur la vinification. En effet, dit-il, le vin nouveau, enfermé dans des vases clos à l'abri de l'air :

1° Ne dépose pas ; 2° ne change pas de couleur ; 3° ne prend pas de bouquet.

Le même vin, au contraire, soumis à l'influence de l'oxygène de l'air, surtout à la lumière :

1° Dépose considérablement, quelle que soit sa couleur ; 2° il perd entièrement le goût de vin nouveau ; 3° sa couleur devient celle d'un vin de 10, 20 ans et plus ; 4° il prend au plus haut degré le goût et le bouquet des vins cuits de Madère et d'Espagne ou des vins qui ont voyagé.

Or tous ces effets exagérés du vieillissement des vins par l'action de l'oxygène de l'air, peuvent être réalisés dans l'intervalle de quelques semaines seulement. Mais comme l'action de l'oxygène de l'air est toujours jointe à l'action des végétations cryptogamiques, il est indispensable de les éliminer ou de les détruire ; ce à quoi on arrive en élevant la température du vin à 65 ou 70 pendant quelques minutes : l'auteur pense que 45 degrés suffisent :

Un vin, quel qu'il soit, après avoir été chauffé,

1° N'a pas changé de couleur ;

2° N'a rien perdu de son bouquet ;

3° Ne dépose pas du tout.

Enfin il est tellement semblable au même vin qui n'a pas été chauffé, qu'il faut soumettre les deux vins à une comparaison simultanée pour constater une légère différence dans leurs propriétés.

En résumé, dit l'auteur, le problème de la conservation indéfinie des vins et de leur transport facile dans tous les pays du monde sans vinage préalable, est résolu de la manière la plus complète.

Voici la théorie du *soufrage*. Le soufre, en brûlant, passe à l'état d'acide sulfureux. Cet acide, comme tous les antiseptiques, paralyse l'action des ferments. Les parois d'un tonneau soufré se trouvant imprégnées d'acide sulfureux, et l'atmosphère intérieure n'en étant pas dépourvue, le vin que l'on introduira dans ce tonneau se trouvera dans un milieu conservateur.

c. Graisse. La *graisse* est une maladie fréquente dans les vins pauvres en tannin. Elle est due à la présence d'une espèce de *gluten soluble*, qui détermine la fermentation visqueuse du vin et le rend filant. Cette maladie est commune aux vins blancs ; leur première fermentation n'ayant pas eu lieu en présence de la rafle, ils n'ont pu emprunter à cette dernière le tannin qui aurait éliminé le gluten soluble en formant avec lui un composé insoluble.

Dans ce cas, la connaissance du mal rend facile le choix du remède : dès la première apparition de la maladie, on ajoute 15 grammes de tannin, ou 50 grammes de noix de galle, ou 100 grammes de pepins de raisin pilés, par pièce de 230 litres : on complète le traitement par un collage.

d. Bleuissement. Quelquefois, les vins acquièrent une coloration bleuâtre (*vins bleus*). Cela arrive lorsqu'ils ont éprouvé une altération par suite de laquelle une partie de leur tartrate de potasse s'est transformé en carbonate [1]. Ce dernier sel, en vertu de sa réaction alcaline, modifie la matière colorante du vin, et la couleur du liquide devient bleuâtre. On peut y remédier en ajoutant au vin une quantité d'acide tartrique suffisante pour rétablir l'acidité.

e. Goût de fût. Bien d'autres défauts, qu'il n'est pas aussi facile de corriger, se manifestent dans les vins. C'est à peine, par exemple, si l'on affaiblit le *goût de fût* en agitant le vin avec de l'huile d'olive (1 litre par pièce de 230 litres). La substance odoriférante qui provient des moisissures intérieures des tonneaux se dissout en partie dans l'huile grasse, qui vient surnager sur le liquide.

f. Vin tourné. Le vin quelquefois se trouble, sa couleur s'altère, et de rouge vif il devient rouge jaunâtre, le bouquet dis-

[1] D'après les expériences de M. Buchner, les tartrates, les citrates, les acétates, les oxalates alcalins, dissous et mêlés à de petites quantités de ferments, passent, après quelques jours, à l'état de carbonates. Quand nous parlerons de l'*acétification*, on concevra comment ce passage de certains sels à l'état de carbonates n'est qu'un effet d'oxydation.

paraît, et la saveur devient amère. Alors on dit qu'il est *tourné*.

Observé au microscope, le vin *tourné* laisse toujours voir du ferment lactique, et quelquefois du ferment acétique, mais dans ce dernier cas, le vin tourné renferme non-seulement de l'acide lactique, mais encore de l'acide acétique. Le caractère chimique des vins tournés est de ne plus contenir de produits saccharifiables ni de sucre qui se changent en acide lactique, ni de glycérine, qui passe à l'état d'acide propioniqne ($C^6H^6O^4$). Les vins tournés sont tous riches en potasse, car l'acide tartrique du bitartrate de potasse propre au vin disparaît.

On combattra peut-être cette maladie dès son début, au moyen de collages abondants et de soutirages fréquents, sans oublier le lavage des vases, et leur purification qui devrait être faite avec autant de soins que s'il s'agissait d'assainir les lieux où se sont développées des chambrées de vers à soie malades de la muscardine. (BALARD. BÉCHAMP.)

Quelquefois les vins se troublent parce qu'ils se complètent par une fermentation ultérieure de leur glucose. Dans ce cas, ils se clarifient par le repos, et n'en sont que meilleurs.

824. **Action améliorante du froid sur les vins.** — M. de Vergnette-Lamotte a indiqué un moyen de conservation des vins, qui est en même temps un moyen d'amélioration. Cet habile œnologiste a observé que l'action du foid sur les vins en sépare une partie solide composée principalement de bitartrate de potasse, de matières colorantes et azotées et d'une partie liquide solidifiable à — 6°. Les vins ainsi modifiés ont plus de nerf et plus de vivacité : leur richesse alcoolique est plus forte ; ils ne sont plus sujets à subir la fermentation secondaire et à former un fort dépôt dans les bouteilles ; en outre, ils sont d'une durée indéfinie.

On obtient ce résultat, en laissant les vins exposés à l'action du froid pendant un laps de temps de 6 à 8 jours, si le thermomètre est à — 9°, et de moitié seulement, si le thermomètre est à — 15°.

Comme, dans les contrées vignobles, on ne peut pas toujours compter sur des froids assez intenses et assez prolongés, quelques cultivateurs abaissent la température des vins au moyen de mélanges réfrigérants. A cet effet, ils défoncent le tonneau où se trouve le vin, et ils y plongent un seau annulaire métallique contenant un mélange réfrigérant. Bientôt la surface du seau se recouvre de glace. En répétant cette opération plu-

sieurs fois de suite, s'ils ne parviennent pas au même résultat que produirait le froid naturel, ils parviennent néanmoins à donner plus de force aux vins faibles, à leur assurer une longue conservation, et à les rendre même propres à être embarqués.

La concentration par le froid serait applicable spécialement aux produits médiocres des premiers crus, dans certaines années peu favorisées, et surtout à ces vins fins et légers, mais *faibles de complexion*, dont les propriétaires ont un écoulement difficile[1].

825. **Sophistications des vins.** — La chimie est devenue trop populaire pour qu'on rencontre encore des fraudes grossières comme on en pratiquait autrefois. Les fraudeurs savent bien qu'ils ne pourraient pas impunément fabriquer de toutes pièces du vin sans raisin, ni rendre agréable par le plomb un vin âpre, ni le relever en goût et en couleur au moyen de l'alun ou de certaines plantes.

Les principales et les plus fréquentes sophistications pratiquées aujourd'hui consistent à mêler des vins de qualités différentes, et à y ajouter de l'alcool ou de l'eau.

La constatation du mélange incombe au *dégustateur*; celle de l'alcool ou de l'eau appartient au chimiste.

a. Addition d'alcool. Si l'on chauffe au bain-marie une bouteille de vin bien bouchée, et si, la température étant arrivée à 60°, on en verse le contenu dans un vase à large ouverture, on n'éprouvera une sensation de vapeur alcoolique que dans le cas où le vin aurait été mêlé avec de l'eau-de-vie.

C'est que, dans le vin naturel, l'alcool se trouve, nous l'avons déjà dit, à l'état de combinaison, et ne devient libre qu'à une température de beaucoup supérieure à celle de 60°.

b. Addition d'eau. La comparaison entre les quantités et les rapports réciproques des sels contenus dans le vin normal et le vin frelaté avec de l'eau serait un bon moyen pour découvrir la fraude si l'on avait à sa disposition du vin pur de la même provenance et de la même qualité que celui qui serait soupçonné. Ces conditions ne pouvant être remplies qu'exceptionnellement, on s'en rapporte le plus souvent à la dégustation ; mais ce procédé est insuffisant, attendu que la proportion de l'eau propre

[1] Voir pour de plus amples renseignements le travail de M. de Vergnette-Lamotte, publié dans les *Annales de chimie et de physique*, t. XXV, 3e série, p. 353.

aux raisins, loin d'être constante, varie au gré des influences climatériques.

Dans cette incertitude, Lassaigne a imaginé une expérience capable d'entraîner la conviction que d'autres essais auraient laissée hésitante.

On sait que l'eau ordinaire abandonne une certaine quantité d'air sous l'influence de l'ébullition. Le vin pur n'en fait pas autant ; car, en vertu de sa nature alcoolique et de la présence des matières salines qu'il renferme, il ne peut dissoudre que des quantités d'air insignifiantes. Si l'on fait donc bouillir du vin, en se servant de l'appareil représenté dans la figure 35 (tome I, p. 92), et si l'on obtient un volume d'air relativement notable, c'est un indice certain de l'addition frauduleuse de l'eau. Inutile de dire que l'on doit mesurer le volume de l'air obtenu qu'après avoir absorbé, au moyen d'une dissolution de potasse, l'acide carbonique qui en fait partie.

c. Addition d'alun. Quoique rarement, on ne trouve pas moins parfois de faibles quantités d'alun dans le vin. Lorsqu'il est rouge, il est facile d'y découvrir jusqu'à $\frac{1}{1000}$ d'alun. A cet effet, on en fait bouillir une certaine quantité pendant quelques minutes ; le dépôt couleur rose-hortensia qui se formera sera réuni sur un filtre et ensuite calciné. S'il y a fraude, les cendres contiendront de l'alumine. (LASSAIGNE.)

Si le vin n'est pas rouge, on peut procéder de la manière suivante : on ajoute de l'eau de chaux au vin soupçonné ; si après 48 heures il ne se forme pas de petits cristaux de tartrate de chaux, c'est que la présence de l'alun s'y est opposée. (BÉRAUD.)

d. Coloration artificielle au moyen de fleurs, de baies, etc. Il n'y a que le vin naturel et pur qui, mis en contact avec une dissolution de potasse, devienne vert-olive ; et il n'y a que le vin naturel et pur qui se décolore presque entièrement lorsqu'il est mêlé à une dissolution de gélatine. Les matières colorantes qui ne sont pas propres au vin empêchent ces deux réactions.

CIDRE ET POIRÉ.

Dans certaines contrées où le climat s'oppose à la culture de la vigne, on supplée au vin par le jus fermenté de divers fruits à pulpe sucrée. Cette boisson porte le nom de *cidre* ou de *poiré*, suivant qu'elle a été préparée avec des pommes ou des poires. Sa fabrication annuelle est évaluée, pour la France, à 8 à 10 mil-

lions d'hectolitres, et représente environ la valeur de 70 à 75 millions de francs. C'est donc une fabrication assez importante pour qu'on lui consacre quelques moments d'attention.

826. Fabrication du cidre. — Les nombreuses variétés de pommes employées dans la fabrication du cidre peuvent se diviser en trois classes distinctes :

Les pommes douces,
Les pommes acides,
Les pommes acerbes ou âpres.

Ces dernières fournissent, en général, un cidre plus alcoolique, plus clair, et d'une conservation plus facile. On opère la récolte des pommes et des poires en secouant les branches pour faire tomber les fruits mûrs, puis en détachant par un *gaulage* ceux qui ont résisté.

L'époque la plus convenable pour la préparation des cidres est celle de la maturité des fruits, maturité que l'on ne suppose complète que six semaines après la récolte : en effet, après l'*abitage*, il se produit dans les pommes une deuxième maturation qui augmente la quantité du sucre, et à laquelle succède bientôt la putréfaction (*blessissement*); alors elles ne sont plus propres à la fabrication du cidre, car leur jus contient des principes putrescibles, qui sont la cause d'altérations ultérieures très-profondes. S'il importe donc que les fruits ne soient pas verts, il importe également qu'ils ne soient pas trop mûrs (blets) : dans les deux cas, ils sont moins riches en matière sucrée. La maturité moyenne est celle qui convient le mieux.

Les analyses comparées des fruits à ces trois états différents le prouvent assez (*Voir* p. 150).

Pour exprimer le suc, on écrase les fruits avec des pilons à bras, ou sous une meule verticale mise en mouvement par un manége, ou bien en les faisant passer à deux reprises entre deux cylindres cannelés qui peuvent se rapprocher à volonté. On ajoute généralement, pendant l'écrasage, de 16 à 20 d'eau pour 100 de pommes. Ces moyens sont grossiers, car c'est à peine si l'on obtient ainsi la moitié du jus ; ce qui prouve que les cellules où il est enfermé n'ont pas été toutes déchirées. Il est probable que l'usage des râpes donnerait un résultat plus satisfaisant.

	POMMES			POIRES		
	Vertes.	Mûres.	Blettes.	Vertes.	Mûres.	Blettes.
Eau	85,50	83,20	63,55	86,28	83,88	62,73
Matière sucrée	4,90	11,00	7,95	6,45	11,52	8,77
Tissu végétal	5,00	3,00	2,06	3,80	2,10	1,85
Gomme	4,01	2,11	2,00	3,17	2,07	2,62
Albumine	0,10	0,50	0,60	0,03	0,21	0,23
Acides malique, pectique, gallique, tannique, chaux, malates alcalins, huiles grasses et volatiles, chlorophylle et matières azotées insolubles	0,49	0,19	»	0,27	0,22	»
	100,00	100,00	76,16	100,00	100,00	76,20

La pulpe reste entassée pendant 12 à 24 heures; sa surface exposée à l'air se colore en rouge-brun et donne au cidre la coloration fort appréciée par le consommateur; le tissu cellulaire se désagrége davantage et rend la pression ultérieure plus efficace; enfin, les ferments s'y développent sous l'influence de l'air.

Après la macération, la pulpe est soumise à la presse, le suc qui s'en écoule est mis à fermenter dans des vases cylindriques : c'est ainsi qu'il se clarifie, par suite du dépôt spontané des substances lourdes, et de l'ascension des matières légères, qui, entraînées par le gaz acide carbonique, viennent former une écume à sa surface. Dès que cette clarification spontanée est accomplie, on soutire le *cidre* et on en remplit des tonneaux de 7 à 8 hectolitres. Ici, la fermentation continue, mais d'une manière très-lente; toutefois, elle finit par changer en alcool la plus grande partie du sucre.

Plus la seconde fermentation avance, plus le cidre perd de sa saveur sucrée; il lui en reste cependant assez pour être considéré, dans cet état, comme une sorte de boisson de luxe; mais il ne tarde pas à éprouver une dernière fermentation qui lui donne une saveur acide et amère. On le nomme alors *cidre paré*, et c'est ainsi qu'on le préfère dans les pays de production.

Quand on tient à conserver au cidre une légère saveur sucrée, il faut s'opposer à sa fermentation complète. A cet effet, lors du soutirage, on met le liquide dans de petits barils soufrés, et plus tard dans des bouteilles où il devient mousseux.

Le cidre nouveau dépose une lie plus ou moins abondante, nuisible à la conservation du liquide fermenté. On n'a pas l'habitude de soutirer le cidre ; on croit même que la lie exerce une action améliorante ; mais, d'après M. Boussingault, c'est là une erreur grave : l'expérience lui a prouvé que cette boisson gagne beaucoup au soutirage.

827. **Maladies du cidre.** — Le cidre aussi a ses maladies : les plus communes tiennent à la mauvaise habitude de tirer cette boisson à la pièce au fur et à mesure des besoins, et de la mettre dans des fûts trop grands. Dans ces circonstances, le cidre, surtout celui des pays froids et humides, perd souvent ses qualités sapides sous l'action immodérée de l'air, et *noircit* : on corrige quelque peu ce défaut par une addition de cassonade et de gomme, et on le prévient en appliquant au tonneau, au moment où on le met en perce, une soupape hydraulique, qui force l'air à traverser une couche d'eau avant de pénétrer dans le tonneau pour y remplacer le cidre à mesure qu'on le soutire. Quelquefois le cidre qui a subi l'action trop prolongée de l'air et en même temps celle de la lie, devient acide, et plus tard il se putréfie : alors il n'est plus propre qu'à être brûlé.

Enfin, une des maladies les plus communes du cidre est le *graissage*, maladie qui a de l'analogie avec la *graisse* des vins, résultat d'une sorte de fermentation visqueuse. On peut y remédier en introduisant dans la pièce (de 7 à 8 hectolitres) contenant le cidre filant, 3 litres d'alcool, ou 7 onces de cachou ou de sucre, ou 15 à 20 litres de poires concassées. Toutes ces substances ont pour objet de paralyser l'action du ferment visqueux.

Au lieu de songer à combattre ces maladies, il vaudrait mieux les prévenir en mettant le cidre qui doit servir aux besoins journaliers, dans de petits tonneaux soufrés ou dans des bouteilles.

827 *bis*. **Fabrication du poiré.** — Le *poiré* se fabrique de la même manière que le cidre ; cependant, comme il doit être incolore, loin d'exposer le fruit en tas à l'air, après le broyage, il faut le soumettre directement à la presse.

Les précautions nécessaires pour la conservation des vins

blancs légers sont applicables au poiré, qui d'ailleurs est plus fort que le cidre et se conserve mieux.

BIÈRE.

Parmi les liqueurs fermentées qui remplacent le vin, dans les pays où l'on ne peut pas cultiver la vigne, une des plus considérables est la *bière*.

La *bière* est le résultat de la fermentation alcoolique des matières amylacées, préalablement saccharifiées, et rendues aromatiques par les fleurs du *houblon*.

Comme il serait peu économique de se servir d'amidon ou de fécule, on opère d'ordinaire sur de l'orge, qui n'est pas une céréale coûteuse ; d'un autre côté, cette graine en germant développe de la *diastase*, qui est le principe saccharifiant par excellence : il en résulte que la matière première qui forme la base de la fabrication de la bière est l'orge germée, ou *malt*.

828. **Fabrication de la bière.** — Quatre opérations concourent à la confection de la bière : le *maltage* ou *germination de l'orge*, la *saccharification*, le *houblonnage* et la *fermentation*.

a. Maltage ou germination de l'orge. On commence par hydrater l'orge afin de la faire germer. A cet effet, on la met en contact avec 4 fois son volume d'eau ; l'orge de bonne qualité reste submergée ; celle qui est avariée surnage, et on l'enlève avec des écumoires. On change l'eau plus ou moins de fois, suivant la saison ; lorsque les graines sont uniformément gonflées et se laissent facilement écraser sous la pression de l'ongle, on les égoutte et on les porte au *germoir*.

Pour que la germination ait lieu, il faut le concours de l'humidité, de l'air et d'une température de 14° à 16°.

Le printemps est la saison la plus favorable au *maltage* ; c'est aux mois de mars et d'avril que la germination parcourt régulièrement toutes ses phases : aussi la meilleure bière est-elle appelée *bière de mars*.

L'orge hydratée est mise en couches de 50 à 60 centimètres d'épaisseur. Dès que la germination commence à se manifester, par l'apparition d'une proéminence blanchâtre (*radicule*), on diminue l'épaisseur de la couche, et l'on continue ainsi régulièrement, selon les progrès de la germination ; de sorte que la couche de l'orge n'aura plus que la hauteur d'un décimètre, lorsque la germination sera arrivée à la limite voulue.

Les brasseurs fixent cette limite au moment où la *gemmule* a acquis un développement égal aux $\frac{2}{3}$ de la longueur de la graine.

Pour arrêter la germination, on transporte les graines, d'abord sur le plancher d'un grenier à l'air libre, puis dans une étuve à courant d'air, que l'on désigne sous le nom de *touraille*. Cette étuve doit être construite de telle façon, que le grain germé y soit exposé à un courant d'air graduellement échauffé, car si l'on dépassait, par exemple, dès l'abord, la température de 58°, l'amidon hydraté formerait empois, et, par la dessiccation ultérieure, il deviendrait corné et presque impénétrable à l'eau. En chauffant progressivement, on peut atteindre, sans inconvénient, 100°, température à laquelle la dessiccation est complète.

Après le *touraillage*, les radicelles sont devenues cassantes : on les détache et on les sépare à l'aide d'une espèce de crible que l'on appelle *tarare*.

Sous le nom de *touraillons*, les radicelles sèches provenant de l'orge germée, sont employées comme engrais. Elles sont très-azotées comme tous les organes naissants des végétaux.

Lorsque l'orge germée et sèche a été séparée de ses radicelles, il n'y a plus qu'à l'exposer pendant quelque temps à l'air, puis à la concasser, pour qu'elle se convertisse en *malt*.

a'. Théorie du maltage. Que s'est-il passé dans la graine pendant sa germination ? Quelque temps après l'apparition de la *radicule*, la *gemmule* s'est développée à son tour. Dès l'apparition de ce dernier organe (qui plus tard deviendra la tige), la diastase a commencé à se former ; sa formation est allée en augmentant avec la gemmule, de sorte que celle-ci ayant atteint une longueur égale aux $\frac{2}{3}$ de la graine, la quantité de diastase qui s'est produite est déjà assez considérable ; la quantité en augmenterait encore, si la germination durait davantage ; mais, dans ce cas, il y aurait perte d'amidon, car ce serait aux dépens de cette substance que la *gemmule* prendrait un plus grand développement. En arrêtant donc la germination à temps, on a un *malt* qui contient plus de diastase qu'il ne lui en faut pour que son amidon puisse se saccharifier.

b. Saccharification ou *brassage*. La saccharification du malt, ou le *brassage*, s'opère dans de grandes cuves en bois (*cuves-matières*), munies d'un double fond percé de trous. Le faux fond destiné à supporter l'orge est placé à quelques centimètres au-dessus du véritable fond. Dans l'intervalle qui sépare les deux fonds,

se trouvent le robinet de vidange et un tube qui amène de l'eau chaude [1]. On introduit le malt dans la cuve, et, par le fond, on fait arriver de l'eau à 60°, dont le poids doit être une fois et demie celui du malt. On brasse le mélange avec des espèces de fourches, appelées *fourquettes* ; après une demi-heure de repos, on fait arriver dans la cuve de l'eau à 90° jusqu'à ce que la température de la masse ait atteint 70° à 75°. On brasse de nouveau, puis on ferme la cuve, et on laisse en repos environ pendant trois heures. Le liquide, qui prend à ce moment le nom de *moût*, est soutiré et transporté dans les chaudières pour être soumis au *houblonnage*.

Par le brassage on n'enlève au malt que les $\frac{4}{5}$ de la matière qu'il peut fournir ; aussi, après le soutirage, introduit-on dans les cuves-matières, de l'eau à 80° : sa quantité doit être moitié moindre que celle qu'on a employée précédemment. Après un nouveau brassage et une heure de repos, on soutire ; ce second moût est ajouté au précédent. On achève d'épuiser le malt avec de l'eau bouillante, dont le produit sert ordinairement à la préparation de la *petite bière*.

Le malt épuisé et bien égoutté (drêche) est employé pour l'alimentation des animaux, notamment des vaches laitières. Il renferme beaucoup de matières grasses et azotées.

b'. Théorie du brassage. Voici ce qui s'est passé dans les *cuves-matières* : La première eau qu'on y a introduite n'étant qu'à 60°, n'a pu agir sur le malt que pour en hydrater l'amidon. Lorsque, par l'addition d'une seconde quantité d'eau à 90°, la température du mélange a été portée à 70 ou 75°, la diastase a commencé à agir sur l'amidon, et l'a transformé d'abord en dextrine : le repos ultérieur, prolongé pendant trois heures, a permis à la diastase de continuer son action sur la dextrine et de la transformer en glucose.

b''. Augmentation du moût de bière par addition de glucose : inconvénients de cette pratique. Ce que les brasseurs appellent le moût n'est donc qu'une dissolution de glucose. On conçoit qu'en ajoutant des matières sucrées au moût (glucose, mélasse, sucre brut), ainsi qu'on le fait en France, on doit augmenter le rendement de la bière, sans que pour cela il y ait fraude.

L'introduction des matières sucrées dans le moût des bras-

[1] On a observé que l'eau qui se prête le mieux à la confection de la bière, est celle qui n'est point séléniteuse. L'eau des rivières devrait donc généralement être préférée à celle des puits.

seurs a l'inconvénient de produire des bières sèches à la bouche ; de plus, M. Calvert a observé que depuis que les brasseurs emploient le glucose, il arrive que la fermentation ne s'accomplit pas entièrement, et que la bière tourne à l'huile. Cela provient de l'acide sulfurique que le sirop d'amidon renferme dans la faible proportion de $\frac{1}{10000}$ à $\frac{1}{20000}$.

Le même observateur a fait des essais avec des matériaux purs auxquels il a associé $\frac{1}{10000}$ d'acide sulfurique : il a obtenu une fermentation, mais les mélanges acides donnaient lieu à une fermentation bien moins abondante que les mélanges non acides. Suivant Berzelius, le moyen d'obvier à cet inconvénient serait d'introduire dans le moût de bière un peu de tartrate de potasse, qui passerait à l'état de bitartrate, en cédant la moitié de sa base à l'acide sulfurique libre.

c. Houblonnage. Le moût, au sortir des cuves, est transporté, avons-nous dit, dans les chaudières pour y être *houblonné.*

Le *houblon* est une plante de la famille des *urticées :* parmi les produits d'une sécrétion glanduleuse, dont le siége est à la base des *bractées* de ses cônes, il y en a deux qui sont utiles à la bière : un principe amer qui communique à cette boisson un goût particulier, et une huile aromatique qui l'aromatise et en protége jusqu'à un certain point la conservation.

Pour effectuer le houblonnage, on fait bouillir le moût du houblon dans des chaudières closes, afin d'éviter la dispersion de l'huile volatile. Un agitateur mécanique renouvelle par son mouvement le contact, et facilite l'aromatisation. La proportion du houblon est environ de 1 kilogramme par hectolitre de bière de table, et 2 kilogrammes par hectolitre de bière de garde.

Le moût houblonné est reçu dans des réservoirs, où il doit refroidir le plus vite possible, de peur qu'il ne s'altère. Ces réservoirs sont ordinairement des bacs, où la couche du liquide n'a pas plus de $0^m,15$ de hauteur. Dans ces circonstances, outre que le refroidissement n'est pas assez rapide, le moût, présentant à l'air une grande surface, peut subir des altérations qu'on a tout intérêt à éviter. Aussi l'usage des réfrigérants, par circulation d'eau et par vaporisation, semble-t-il se généraliser.

Ces appareils sont formés de conduits concentriques ou doubles, dans lesquels l'eau froide circule en sens inverse du liquide chaud.

d. Fermentation. Le moût refroidi est versé dans une cuve

appelée *guilloire*; ensuite, suivant sa densité et suivant la saison, on y ajoute 2 à 4 kilogrammes de levûre par 1000 litres. Si la température de l'atelier est à peu près de 20°, bientôt la fermentation se manifeste et dure de 24 à 48 heures. Pendant ce laps de temps, il se produit une grande quantité de gaz acide carbonique et d'écume ; le gaz est expulsé de l'atelier à la faveur d'une bonne ventilation, pour éviter l'asphyxie des ouvriers ; les écumes, qui débordent, sont conduites, au moyen d'une rigole, dans un réservoir spécial. Les cuves doivent être entretenues pleines.

On soutire le liquide pour le faire passer dans des quarts, où la fermentation reparaît bientôt, et il s'en écoule alors une mousse abondante et épaisse qui, exprimée dans des sacs, constitue la *levûre de bière*. Dès que la fermentation se ralentit (ce qui a lieu quelque temps après que l'écume est devenue blanche et légère) on clarifie la bière avec de la colle de poisson ou du *fucus crispus*, si la saison est chaude. Celle qui est destinée à l'exportation est mêlée, avant d'être clarifiée, à 40 ou 50 grammes d'alun. Cette pratique ne semble pas avoir encore occasionné d'inconvénients ; mais avant de l'adopter d'une manière définitive, il serait utile d'avoir des preuves certaines de son innocuité.

829. **Bière de Bavière.** — La bière, ainsi préparée, s'aigrit facilement au contact de l'air : celle de Bavière n'a pas ce défaut, ce qui est dû au procédé de préparation.

En France, en Angleterre et dans une grande partie de l'Allemagne, la fermentation de la bière s'effectue tumultueusement à une température au moins de 20°, dans un laps de temps très-court, et, autant que possible, à l'abri du contact de l'air. En Bavière, la fermentation a lieu à 8° ; elle marche avec une extrême lenteur, et le moût qui fermente présente à l'air une très-grande surface.

Dans ces circonstances le gluten soluble s'altère, devient insoluble, et se dépose sous forme de *lie*. Dès que le liquide fermenté ne contient plus de matières albuminoïdes, son alcool est soustrait aux chances d'acétification. C'est ce que nous verrons en parlant de l'alcool.

La *lie* de la bière bavaroise (levûre de dépôt) est une matière particulière, qu'il ne faut pas confondre avec le dépôt qui a lieu dans les cuves, pendant la fermentation ordinaire. Aussi ne peut-elle provoquer que cette fermentation lente, qu'on pourrait appeler *fermentation de dépôt*.

830. **Propriétés nutritives de la bière.** — De toutes les boissons fermentées, la bière paraît être celle qui, aux propriétés excitantes, réunit au plus haut degré la faculté nutritive. C'est en effet ce que l'on doit croire, lorsqu'on songe que, d'après une analyse faite par MM. Payen et Poinsot, un litre de bonne bière de Strasbourg renferme 48^gr,50 d'une matière solide, laquelle, vu sa richesse en azote, semblerait être, à poids égal, aussi nourrissante que la céréale elle-même. Cependant, cette faculté nutritive doit être singulièrement modifiée dans les bières où l'on a fait entrer du glucose. Plus il existe de cette dernière substance dans le moût, plus grande est la quantité du principe albuminoïde qui disparaît [1]. La fermentation du premier se fait aux dépens de l'altération du second. Si l'on ajoute que l'introduction du glucose entraîne celle du sulfate de chaux, dont la proportion peut augmenter par suite de l'emploi des eaux de puits; si l'on ajoute que quelquefois le houblon est remplacé par la gentiane, ou le buis, ou l'acide picrique, on concevra que la bière ne réunira pas toujours les qualités que lui assigne sa composition normale.

ART DE LA DISTILLERIE.

Le phénomène principal qui domine toutes les industries que nous venons de passer en revue est la transformation de la matière sucrée en alcool. Nous terminerons en indiquant les moyens à l'aide desquels on isole ce dernier produit; en d'autres termes, nous nous ferons une idée succincte de l'*art de la distillerie*.

Les liquides sucrés, qui, par suite de la fermentation, sont devenus alcooliques, servent de matière première à l'art de la distillerie; aussi distille-t-on, non-seulement les vins, les cidres, les poirés et les bières, mais les sirops de fécule, les mélasses, les jus de cannes avariées et les mélasses de betteraves, pourvu

[1] Les boissons alcooliques, vin, cidre, bière, prises à doses modérées, on pourrait dire hygiéniques et dans les conditions habituelles, diminuent constamment et dans une proportion qui a varié de 5 à 22 p. 100, suivant leur richesse, la quantité d'acide carbonique exhalé par les poumons. Elles ralentissent par conséquent dans la même mesure l'activité de l'oxydation intra-vasculaire et la production de la chaleur animale. C'est ainsi qu'elles exercent une action très-active quoique indirecte sur la nutrition, non en augmentant la recette, mais en diminuant la dépense. Cela explique comment leur usage permet de manger moins et surtout moins souvent, et c'est ainsi qu'elles peuvent remplir d'excellentes indications thérapeutiques, dont quelques-unes sont déjà passées dans la pratique médicale. (M. Perrin.)

que toutes ces matières aient subi l'action du ferment alcoolique. Les substances féculentes et amylacées, telles que pommes de terre, céréales altérées, amidons et fécules de mauvaise qualité, peuvent également être consacrées à la distillation, dès qu'elles auront subi successivement la saccharification et la fermentation.

Le produit ordinaire de la distillation d'un liquide fermenté est de l'alcool plus ou moins étendu d'eau, qui, suivant ses provenances, portera des dénominations différentes : ainsi on appelle *eau-de-vie de Cognac*, le produit de la distillation des vins du Midi ; *taffia*, l'eau-de-vie tirée des mélasses brunes ; *rhum*, celle qui provient des sirops qui se forment dans le raffinage du sucre ; le riz et les fruits de l'*areca catechu* donnent le *rack* ; les prunes, la *slevovitza* ; les cerises noires, le *kirsch* ; les céréales, l'*eau-de-vie de grains*, etc.

831. Distillation industrielle des liquides fermentés. — L'alcool, quelle que soit sa provenance, est toujours isolé par distillation dans des appareils particuliers [1].

L'art de la distillerie n'a vraiment pris un caractère industriel que du jour où Édouard Adam, de Rouen, a eu l'idée de substituer aux alambics ordinaires, des appareils à distillation continue. L'appareil d'Adam a été successivement amélioré par Cellier, Blumenthal, Derosne et Cail, Laugier, Dubrunfaut. Je me

[1] Voici les différentes richesses alcooliques des vins, de la bière, du cidre et du poiré.

NOMS ET PROVENANCE.	RICHESSE ALCOOLIQUE exprimée en volumes.
Porto et Madère	20 0/0
Xérès-Lacryma	17
Madère vieux	16
Malaga-Chypre	15
Rhin	11 à 12
Tokai	9
Vins de l'Yonne	10 à 13
Vins rouges de la Gironde	9 à 10
Vins blancs de la Gironde	9 à 15
Vins de Bourgogne	9 à 14
Cidre	4 à 9
Poiré	6,7
Bière de Strasbourg	3,5 à 4,5
Bière de Lille (rouge et blanche)	3
Bière de Paris (petite et double)	1 à 2,5
Burton-ale	8,2
Edinburgh-ale	5,7
Porter	4 à 4,5
Petite bière anglaise	1,2

bornerai à décrire l'appareil de M. Laugier, quoique je sache que le plus employé est celui de M. Dubrunfaut, auquel je ne donne pas la préférence dans cet ouvrage, parce que son mode de fonctionner n'est pas très-facile à saisir à moins d'entrer dans de minutieuses descriptions de certains détails, compatibles seulement avec un livre de chimie technologique, tel par exemple que le *Précis de chimie industrielle* de M. Payen. D'ailleurs, une fois qu'on aura bien saisi le principe d'après lequel fonctionne l'appareil que nous allons décrire, on verra toujours ce même principe reparaître dans tous les autres appareils les plus en vogue aujourd'hui.

Voici une esquisse de l'appareil Laugier (*fig.* 215), tel qu'il est adopté dans quelques grandes fabriques.

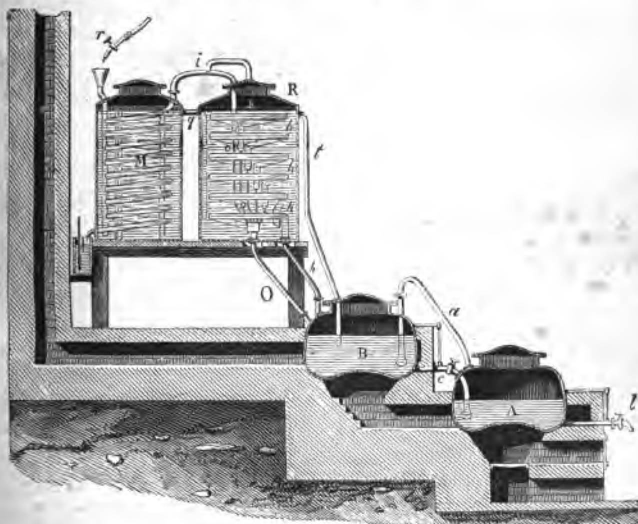


Fig. 215. — Appareil de M. Laugier pour la distillation des vins.

Commençons par nous rendre compte du chemin que parcourt la vapeur alcoolique qui s'élève du vin contenu dans les chaudières.

La chaudière A est chauffée directement. La vapeur alcoolique qui s'y engendre arrive par *a*, dans le vin de la chaudière B.

Ce dernier liquide s'échauffe non-seulement en vertu de la vapeur qui lui arrive de A, mais aussi par la chaleur perdue du fourneau.

La vapeur qui se forme en B s'en va par *b* dans le *rectificateur* R. C'est cette partie de l'appareil qui en constitue toute la supériorité ; on y voit 6 ou 7 tronçons d'hélice *h*,*h*,*h*... qui se communiquent et se succèdent, ayant chacun une voie de retour indépendante *o*,*o*,*o*... Par une pareille disposition, toute la partie aqueuse qui se condense, rebrousse chemin, et rentre par O dans la chaudière B, sans exercer la moindre influence sur la vapeur qui continue à arriver, en sorte que, de tronçon en tronçon, l'alcool se concentre de plus en plus sans que son ascension soit ni ralentie ni interrompue. Il en est tout autrement dans les serpentins ascendants ordinaires, où il y a constamment un courant de vapeur chaude qui monte, et un courant de liquide froid qui descend. De cette espèce de va-et-vient sans effet, il résulte une perte de temps et de feu, et le produit est faible.

La vapeur alcoolique, après cette rectification multiple, arrive par *i* dans le serpentin M, où elle se condense et coule dans un vase muni d'un trop-plein et d'un alcoomètre. Celui-ci mesure le degré de l'alcool qui sort de l'appareil, l'autre lui sert d'issue.

Voyons maintenant comment voyage le vin qui doit entretenir les chaudières et alimenter l'opération : il arrive par le robinet *r* dans le vase du serpentin M, se déverse par *q* dans le second vase du rectificateur R, d'où il passe par le tube *t* dans la chaudière B. Le conduit *c* lui permet d'entrer en temps et lieu dans la chaudière A, d'où il sort à l'état de vinasse, par le robinet de décharge *l*. Le vin jouant dans sa marche le rôle de liquide réfrigérant, doit s'échauffer et prévenir ainsi toute perte de chaleur, car toute celle qui abandonne l'alcool dans son trajet par le rectificateur, passe dans le vin qui va être distillé.

Nous n'entrerons pas dans de plus amples détails, n'ayant voulu donner qu'une idée générale de l'opération. Nous dirons seulement que les *vinasses* sont incinérées, et qu'elles deviennent ainsi une source assez abondante d'alcalis.

RÉSUMÉ.

817 *bis* à 820. La fabrication du vin comprend quatre opérations : le *foulage*, qui a pour but d'exposer à l'action de l'air le jus du raisin ; la

fermentation, par laquelle le glucose du raisin passe à l'état d'eau-de-vie, et le moût se vinifie; le *décuvage* qui complète la vinification du moût dans les tonneaux, et le *collage*, qui a pour objet la conservation du vin.

821. Le vin de Champagne diffère des autres vins, parce qu'il est mousseux; il doit cette propriété à ce qu'il a été renfermé dans des bouteilles avant l'achèvement de sa fermentation.

822. Le passage du moût à l'état de vin ne dépend pas seulement de la transformation du glucose en alcool, mais de l'ensemble des modifications très-complexes que les principes du moût éprouvent. En effet, l'alcool ne reste pas dans le vin à l'état de simple mélange; il contracte des combinaisons que l'ébullition peut détruire, mais qui ne prouvent pas moins l'état latent de l'alcool dans le vin.

823. L'*acidité* du vin est l'effet de l'action prolongée de l'air : on corrige ce défaut au moyen du *tartrate neutre de potasse*. On combat la *pousse*, ou la saveur amère que prend le vin lorsqu'il séjourne dans des fûts non soufrés, en le transvasant dans des fûts soufrés. La *graisse* ou la viscosité qui se manifeste dans les vins blancs disparaît dès qu'on les enrichit de tannin, dont ils sont naturellement pauvres. Le *bleuissement* des vins est l'effet immédiat de l'action qu'exerce le carbonate de potasse sur leur matière colorante; le carbonate de potasse provient de l'oxydation de la crème de tartre (bitartrate de potasse) propre au vin. On y remédie en rétablissant l'acidité dans le liquide au moyen d'acide tartrique. Le vin *tourné* est du vin dans lequel il s'est développé la fermentation lactique, et quelquefois la fermentation lactique et acétique. On préviendra probablement cette altération par des collages et des soutirages répétés et par une grande propreté des tonneaux.

824. Le froid améliore le vin, puisque, sous son action, on peut appauvrir la boisson d'eau, ainsi que de substances azotées putrescibles.

825. On reconnaît qu'on a ajouté de l'*eau-de-vie* au vin par l'odeur alcoolique que celui-ci dégage lorsqu'on le chauffe à 60°. Du vin auquel on a ajouté de l'*eau* dégage de l'air en bouillant; s'il contient de l'*alun*, il donne lieu par l'ébullition à un dépôt qui, incinéré, laisse de l'alumine. La *coloration artificielle* du vin est rendue manifeste par la potasse, qui ne colore pas le liquide en vert-olive, et par la gélatine, qui ne le décolore pas ou fort peu.

826. Le *cidre* est le produit de la fermentation du jus des pommes. Ces fruits ne sont exprimés que plusieurs semaines après leur abatage, mais ils ne doivent pas être trop mûrs ou *blets*. Après 12 ou 24 heures d'exposition à l'air, la pulpe est soumise à la pression, et le jus qui s'en écoule subit deux fermentations : la première, tumultueuse, dans des récipients ouverts; la seconde, lente, dans des tonneaux où l'air n'a pas un libre accès. Moins le cidre a fermenté, plus il est sucré.

827. L'une des causes qui font noircir ou aigrir le cidre, c'est son contact prolongé avec l'air qui ne s'est pas épuré, en traversant de l'eau. Le premier défaut peut être corrigé par de la cassonade et de la gomme. Les cidres qui deviennent filants (graisse des cidres) par suite d'un commencement de fermentation visqueuse, peuvent être améliorés par de l'alcool, ou bien du cachou, ou même encore par une certaine quantité de poires concassées, ou du sucre. C'est ainsi qu'on paralyse l'action

du ferment visqueux : directement par l'alcool ou le cachou, indirectement par le sucre ou les poires concassées.

827 *bis*. Le poiré est du jus fermenté de poires. On le fabrique comme le cidre, à cela près que la pulpe des fruits ne reste pas exposée à l'air avant la pression, car le poiré doit être presque incolore.

828. La fabrication de la bière comprend quatre opérations : le *maltage* ou germination de l'orge, qui a pour objet la formation de la diastase ; la *saccharification* de la partie amylacée de l'orge à l'aide de cette même diastase ; le *houblonnage*, qui consiste à introduire du houblon dans le moût, soit pour lui communiquer le goût amer caractéristique de la bière, soit pour y introduire une huile essentielle qui en protégera plus tard la conservation : la dernière opération est la *fermentation* du moût houblonné.

829. La *bière de Bavière* se conserve mieux que la bière ordinaire, car sa fermentation ayant eu lieu à une basse température, très-lentement et au contact renouvelé de l'air, les principes albuminoïdes du moût, qui sont la cause principale des altérations de la bière ordinaire, ont pu se séparer sous la forme de lie.

830. La bière est de toutes les boissons fermentées la plus nutritive, à cause de sa richesse en principes albuminoïdes.

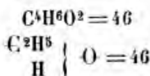
831. Tous les liquides qui ont subi la fermentation alcoolique donnent de l'alcool lorsqu'on les soumet à la distillation. L'extraction de l'alcool des liquides fermentés constitue l'*art de la distillerie*.

LVe LEÇON

ALCOOLS

SOMMAIRE. — 832. Essai des *eaux-de-vie.* — 833. Essai des *vins :* (*a*) par l'appareil de Gay-Lussac ; (*b*) par l'appareil de M. Salleron. — 834. Préparation de l'*alcool absolu ou anhydre.* — 835. Préparation économique et facile de l'alcool à 40°. — 836. Propriétés de l'alcool. — 837. Action de l'oxygène sur l'alcool. — 837 *bis.* Action des alcalis sur l'alcool. — 838. Action de l'acide sulfurique sur l'alcool : (*a*) à la température de 20° ; (*b*) à la température de 140° ; (*c*) à la température de 160° à 165°. — 839. Action générale des oxacides sur l'alcool. — 840. Action des hydracides sur l'alcool. — 840 *bis.* Hypothèses sur la constitution de l'alcool et sur son éthérification : (*a*) hypothèse allemande ; (*b*) hypothèse française ; (*c*) hypothèse unitaire. — 840 *ter.* Alcool du soufre ou *mercaptan.* — 841. Homologues et isologues de l'alcool. — 842. Relations moléculaires des homologues de l'alcool. — 843. Signification du mot *série.* — 844. Signification du mot *type.* — 845. Qu'entend-on par *radical ?* — PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ALCOOL NORMAL. — 845 *bis. Alcool méthylique.* — 845 *ter. Alcool amylique ou valérique.* — 845 *quater. Alcool caprylique.* — PRINCIPAUX ISOLOGUES DE L'ALCOOL NORMAL. — 845 *quinquies. Alcool benzoïque.* — 845 *sexties. Alcool acrylique.* — RÉSUMÉ.

ALCOOL NORMAL



$$C^4H^6O^2 = 46$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = 46$$

Quelle que soit la perfection des appareils distillatoires, quelle que soit la richesse alcoolique des liquides fermentés, l'alcool obtenu directement sera toujours mêlé d'eau : le plus concentré en renfermera encore 10 à 15 centièmes.

Ce que les chimistes appellent *alcool absolu* ne peut être isolé que par l'intervention de certains agents ayant le pouvoir de lui enlever cette portion d'eau, qui résisterait aux distillations, quelque réitérées qu'elles fussent. Mais avant de procéder à sa préparation, il importe de s'occuper des moyens pour reconnaître la richesse alcoolique des liquides.

832. **Essai des eaux-de-vie.** — Le produit des distilleries prend le nom d'*eau-de vie*, lorsqu'il ne contient que 50 à 55 centièmes d'alcool : s'il en contient davantage, il est appelé *esprit-de-vin*. Pour connaître la richesse alcoolique de ces liquides, on se sert quelquefois d'un aréomètre appelé *pèse-esprits de Cartier*.

Cet instrument est gradué de telle sorte que le 0° marque l'affleurement dans l'eau pure, et le 44° l'affleurement dans l'alcool absolu : l'intervalle entre ces deux points est divisé en 44 parties égales. Aujourd'hui on emploie généralement l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, dont la graduation indique la richesse en centièmes de volume. L'échelle est comprise entre 0° qui correspond à l'eau pure, et 100° qui correspondent à l'alcool absolu. Les indications de ce dernier aréomètre ne sont exactes qu'autant que le liquide que l'on essaye est à 15° : dans le cas contraire, il faut avoir recours à des corrections, dont on trouve les tables dans la brochure intitulée : *Instruction pour l'usage de l'alcoomètre centésimal et des tables qui l'accompagnent.*

L'essai d'une eau-de-vie n'est valable que lorsqu'on est sûr que le liquide ne renferme aucune substance étrangère pouvant en altérer la densité : d'un autre côté, quel que soit le procédé qu'on suive pour faire cet essai, il sera toujours muet pour ce qui regarde les falsifications dont le liquide essayé peut avoir été l'objet.

Quelquefois les alcools du commerce subissent des altérations spontanées, ou provenant de leur séjour dans des vases métalliques. Aussi rencontre-t-on des eaux-de-vie de moyenne force qui ont une réaction acide due à la présence de l'acide azotique, comme on en trouve qui, ayant été conservées dans des tonneaux où avait séjourné du vin rouge, acquièrent une coloration rougeâtre et un goût de fût. Ces sortes d'alcools verdissent ou bleuissent par l'acétate de plomb et les alcalis, et on les décolore en les agitant avec quelques centièmes de noir animal. Quant à la présence des sels métalliques, elle est facilement constatée par les réactifs ordinaires. Moins facile est la constatation des substances étrangères dont fait usage le commerce de mauvaise foi pour communiquer aux eaux-de-vie un bouquet, une saveur et une couleur qui ne leur sont pas propres. On sait que pour rehausser la saveur de l'eau-de-vie, on introduit dans ce liquide du *poivre*, du *gingembre*, du *piment*, du *pyrèthre*, du *stramoine*, de l'*ivraie*, du *laurier-cerise*, substances qui se laissent toutes découvrir par l'acide sulfurique, car une eau-de-vie suspecte agitée avec son volume d'acide sulfurique prend une teinte d'autant plus foncée, que la proportion des matières étrangères est plus forte. D'ailleurs, le résidu de l'évaporation d'une pareille eau-de-vie viendra prêter un appui aux indications de l'acide sulfurique.

Il y a des fabricants qui prétendent donner aux eaux-de-vie jeunes le bouquet propre aux eaux-de-vie anciennes, en y introduisant $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique. Dans ce cas l'eau-de-vie rougit le tournesol, et la fraude est facile à découvrir. Mais il n'en est plus de même de la falsification qui consiste à mêler des alcools de différentes provenances, falsification qui est la plus commune et la plus pratiquée sur une grande échelle. Toutefois on trouve un indice de la présence d'alcools d'origine autre que celle du vin, dans ce qui se passe lorsqu'on expose à la lumière solaire ou diffuse de l'alcool dans lequel on aura versé une goutte d'azotate d'argent. Si le liquide ne subit aucune altération, il provient de la distillation du vin ; s'il s'y forme au contraire un dépôt noir, c'est un indice qu'il y a sophistication avec de l'esprit de grain, ou de marc, ou de pomme de terre, ou de betterave, etc., etc. [1].

Quant à distinguer la nature du spiritueux qui a servi comme moyen de fraude, il faudrait se livrer à une série méthodique d'essais, ainsi qu'il est indiqué dans un travail de M. Théodore Château qu'on trouve consigné dans le tome IV (1862) du *Moniteur scientifique*, p. 441 et 617.

833. **Essai des vins.** — *a. Par l'appareil de Gay-Lussac.* L'emploi de l'alcoomètre n'est applicable qu'aux mélanges d'alcool et d'eau : si ces mélanges contiennent du sucre ou des matières salines, leur densité augmente considérablement, et dès lors les indications de l'instrument deviennent fautives. Dans ce cas on a recours au procédé de Descroizilles modifié par Gay-Lussac, et qui consiste à introduire dans un petit alambic en cuivre étamé 300[cc] de la liqueur qu'on veut essayer, et à la distiller au moyen d'une lampe (*fig.* 216). Le liquide se condense dans le serpentin, et tombe dans une éprouvette graduée par centimètres cubes. On arrête l'opération lorsque le volume du liquide distillé est égal à 100[cc]. On amène la liqueur à la température de 15°, et on l'essaye par l'alcoomètre centésimal :

[1] Pour reconnaître l'alcool de betterave et l'affranchir du goût d'empyreume, on mêle, suivant M. Artus, 3 parties d'alcool avec 1 partie d'acide sulfurique concentré. S'il se manifeste une teinte rose dans la masse, c'est un indice que l'alcool provient de la betterave. Comme contre-épreuve, on verse un peu du même alcool sur de la dissolution de potasse caustique chauffée à l'ébullition. Il doit se dégager une odeur repoussante, si l'alcool est tiré de la betterave.

Pour enlever l'odeur d'empyreume, on mêle à 50 k. d'alcool, 46 grammes de soude caustique, et 31 grammes de permanganate de potasse dissous dans la moindre quantité d'eau possible, en ayant soin d'agiter fortement l'alcool, pendant que l'on opère le mélange. On distille ensuite.

le nombre indiqué par cet instrument sera divisé par 3; le quotient représentera la teneur alcoolique de la liqueur essayée.

b. Par l'appareil de M. Salleron. L'appareil de Gay-Lussac,



Fig. 216. — Alambic de Gay-Lussac modifié par M. Duval pour l'essai des vins.

A enveloppe en tôle faisant fonction de fourneau.
B cucurbite en cuivre destinée à recevoir le liquide à distiller.
C tube en cuivre se vissant d'une part à la cucurbite, et de l'autre s'adaptant à frottement au serpentin métallique *s* où il conduit les vapeurs alcooliques.
R réfrigérant.
t trop-plein.
V vase où tombe l'eau qui sort par le trop-plein.
E éprouvette servant à recueillir, jusqu'au trait marqué, 1 décilitre de liquide distillé.
m lampe à alcool.

n'étant pas portatif, ne peut servir que dans les laboratoires. M. Salleron en a construit un nouveau sur les mêmes principes, mais dont le poids ne dépasse pas 600 grammes. Ce nouvel appareil ayant été adopté par l'Administration, nous croyons utile d'en donner une idée.

Un bouilleur, une lampe à alcool, un serpentin, un réfrigérant, une éprouvette jaugée, un thermomètre et un alcoomètre composent cet appareil (*fig.* 217), dont la manœuvre est la même que celle de l'alambic de Gay-Lussac.

834. **Préparation de l'alcool absolu ou anhydre.** — L'agent qui convient le mieux à la préparation de l'alcool anhydre

est la *chaux*. On laisse digérer pendant 24 heures une certaine quantité d'alcool à 90° centésimaux, sur de la chaux vive en



Fig. 217. — Alambic de M. Salleron pour l'essai des vins.

A lampe qui supporte le matras B où se trouve le vin à essayer.
D tube partant du matras B et s'engageant dans le serpentin C.
R réfrigérant.
E éprouvette graduée.
a cavité verticale de l'éprouvette où l'on engage le thermomètre *m*.
n aréomètre.
m thermomètre.

petits fragments, puis on distille au bain-marie (*fig.* 218) : on répète deux à trois fois la même opération sur l'alcool obtenu.

On reconnaît si l'alcool est vraiment anhydre, soit en l'agitant avec un peu de benzine, soit en le mettant en contact avec du sulfate de cuivre anhydre : ce sel, qui est blanc, deviendra bleu, et la benzine perdra sa transparence pour peu que l'alcool renferme d'eau.

835. Préparation économique et facile de l'alcool à 40°. — L'alcool à 40° de l'aréomètre de Cartier, ou à 96° de l'alcoomètre de Gay-Lussac, étant continuellement employé dans les laboratoires, il ne sera pas sans intérêt d'en connaître un procédé économique et facile de préparation. On chauffe dans un alambic au bain-marie, 1 kil. de carbonate de potasse du commerce, 1 kil. de chaux vive et 3 litres d'alcool à 36° Cartier, ou à 90° Gay-Lussac. Les premières portions qui distillent n'étant pas au degré voulu, on les introduit de nouveau dans l'alambic, et on répète la même opération jusqu'à ce

que l'alcool distillé marque 40° Cr; alors, après chaque litre qui distille, on introduit dans l'alambic un litre d'alcool à 36° Cr, et cela jusqu'à ce que le produit commence à ne plus mar-



Fig. 218. — Alambic au bain-marie.

A fourneau.
B cucurbite de l'alambic.
C chapiteau.
D tuyau de communication.
S serpentin.
E réfrigérant.
r robinet du réfrigérant.
t trop-plein.
t' tube introducteur de l'eau froide fournie par le robinet r'.
F récipient du produit de la distillation
V récipient de l'eau sortant par le trop-plein.

quer 40° ; dès ce moment on remplace par un demi-litre d'eau chaque litre d'alcool qui sort de l'alambic.

Par ce procédé, et avec la quantité indiquée de chaux et de carbonate de potasse, on obtient, en employant 18 litres d'alcool à 36° Cr,

12 litres d'alcool		à 40° ;
4	—	à 38°, 36°, 32°, 30° ;
2,5	—	à 26° et 22°.

La potasse et la chaux peuvent être utilisées à la préparation de la potasse caustique. (FEGUEUX.)

836. **Propriétés de l'alcool.** — L'alcool pur est un liquide transparent, très-fluide, très-mobile, incolore, agréablement aromatique, ayant une saveur brûlante. Sa densité, déterminée à 15°, est de 0,795; il bout à 78°,41 sous la pression normale: jusqu'à présent aucun froid artificiel n'est parvenu à le solidifier. La densité de sa vapeur est de 1,613.

L'alcool est avide d'eau; lorsqu'on le mêle avec une certaine quantité de ce liquide, la température du mélange s'élève, et le volume diminue. Le maximum de contraction se manifeste lorsque le volume de l'eau ajoutée est à celui de l'alcool :: 1000 : 1078. Leur volume collectif devient égal à 2000.

Mêlé avec de la glace pilée ou de la neige, l'alcool à 0° peut faire descendre le thermomètre jusqu'à — 37°.

L'alcool absolu étant additionné de $\frac{1}{100}$ d'acide sulfurique et soumis à un courant engendré par 10 éléments de Bunsen (grand modèle), on observe un dégagement d'hydrogène mêlé d'air (provenant de l'alcool) au pôle négatif et rien du tout au pôle positif. Il acquiert l'odeur d'aldéhyde, et en effet on en sépare de ce composé si l'on soumet l'alcool électrolysé à la distillation à 35 ou 40 degrés.

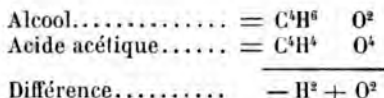
L'alcool est le principal dissolvant des substances très-hydrogénées. En effet, il dissout les résines, les corps gras, les essences, les matières colorantes, les alcaloïdes, etc., etc. L'eau, au contraire, dissout de préférence les corps dans lesquels l'hydrogène n'est pas en grand excès sur l'oxygène : ce qui confirme la règle qu'entre le dissolvant et la matière à dissoudre il existe toujours quelque point de ressemblance [1].

837. **Action de l'oxygène sur l'alcool.** — L'alcool, même

[1] Il résulte des travaux de MM. Lallemand, Duroy et Perrin que l'alcool absorbé à haute ou à faible dose, séjourne dans le sang, sans y subir ni transformation ni oxydation appréciables; que l'alcool est rejeté en nature hors de l'économie par les poumons, les reins, la surface cutanée, etc. : cette élimination, qui commence presque immédiatement après l'ingestion, est constante; elle parait se continuer tant que le sang et surtout certains appareils en restent imprégnés; que l'alcool, comme les agents anesthésiques, exerce une action directe et primitive sur le système nerveux dont, suivant la dose, il modifie, pervertit ou abolit progressivement les fonctions; que l'alcool absorbé s'accumule dans certains organes qui, à poids égal, en renferment plus que le sang. Les centres nerveux et le foie sont les appareils dans lesquels s'accumule et séjourne l'alcool. Ces diverses propriétés représentent les attributs physiologiques fondamentaux de cette classe d'agents impropres à la nutrition, étrangers à l'organisme qui en subit le contact et dont l'action spéciale se traduit par

quand il serait mêlé avec de l'eau, n'est point attaqué par l'oxygène de l'air. Lorsqu'il s'oxyde et passe à l'état d'acide acétique, c'est qu'il se trouve en présence de quelques corps pouvant condenser l'oxygène et le lui transmettre : tels sont le noir de platine, le ferment acétique, et si un certain principe azoté du vin, le malt, le suc de pommes de terre et de topinambour peuvent faire passer l'alcool à l'état d'acide acétique, c'est que toutes ces substances favorisent le développement du *mycoderma aceti* (806).

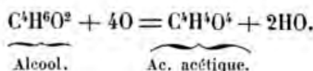
En comparant la composition de l'alcool avec celle de l'acide acétique, on se rend compte de la transformation du premier de ces deux corps dans l'autre, sous l'influence des causes oxydantes.



Alcool.............	=	$C^4H^6 \quad O^2$
Acide acétique......	=	$C^4H^4 \quad O^4$
Différence.........		$-H^2 + O^2$

On voit que le tiers de l'hydrogène de l'alcool s'oxyde d'abord, et s'élimine sans doute sous forme d'eau, ensuite l'oxygène se fixe sur la molécule modifiée.

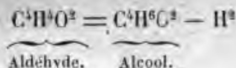
On pourrait donc représenter la théorie chimique de l'acétification de l'alcool par cette équation :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 4O = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + 2HO.$$

Que l'alcool perde d'abord de l'hydrogène, avant de gagner de l'oxygène, on ne pourrait le contester : car lorsqu'on suit pas à pas l'action de certains corps sur l'alcool, on découvre une substance, l'*aldéhyde*, qui représente précisément de l'alcool appauvri de 2 molécules d'hydrogène.

un réveil merveilleux des forces nerveuses qui suit de près son ingestion appropriée. Parallèlement à cette action remarquable une autre se manifeste sur le mouvement de la nutrition dont le résultat est de diminuer la production de l'acide carbonique, de ralentir par conséquent la respiration, de diminuer la chaleur animale et, comme conséquence forcée, de réduire l'alimentation. Voilà pourquoi les personnes qui ne boivent que de l'eau mangent plus que ceux qui boivent des liquides alcooliques.



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - H^2$$

Que l'on place sur une assiette une capsule contenant du noir de platine (*fig.* 219) ; qu'on recouvre cette capsule avec une

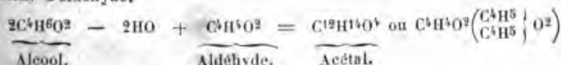


Fig. 219. — Appareil pour montrer l'action oxydante du noir de platine sur l'alcool.

C. cloche tubulée.
t tubulure de la cloche C.
ab entonnoir à longue tige effilée par où coule l'alcool.
c capsule contenant le noir de platine.

grande cloche tubulée en haut, et dont le bord, soutenu par trois cales, reposera sur l'assiette ; si, à l'aide d'un entonnoir à longue tige effilée, on fait tomber goutte à goutte de l'alcool sur le noir de platine, on voit qu'aussitôt des vapeurs vont se condenser sur les parois intérieures de la cloche : le liquide qui se réunit ainsi sur l'assiette est de nature complexe, et l'on y trouve de l'*acide acétique* et de l'*aldéhyde*[1].

[1] On y trouve aussi beaucoup d'*acétal*, qui semble être le produit d'une action secondaire. La composition de l'acétal est telle qu'on peut considérer ce corps comme une combinaison de deux équivalents d'alcool, moins deux équivalents d'eau, et d'un équivalent d'aldéhyde.



$$\underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - 2HO + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} = \underbrace{C^{12}H^{14}O^4}_{\text{Acétal.}} \text{ ou } C^4H^4O^2\left(\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} O^2\Big)$$

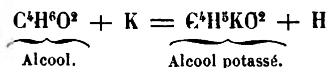
L'acétal est un liquide qui bout à 75°, qui est soluble dans l'eau et dans l'alcool et dont la densité est 0,844.

En oxydant l'alcool par l'oxygène naissant, on obtient plusieurs produits parmi lesquels figurent encore l'aldéhyde et l'acide acétique. On trouve parfois au vinaigre une saveur et une odeur particulières, que l'on attribue à la présence de l'aldéhyde : ce qui prouverait que, même dans la fabrication en grand, l'oxydation de l'alcool pourrait, dans quelques cas, être précédée par la déshydrogénation.

D'ailleurs c'est un fait bien constaté par M. Pasteur, que dans quelques circonstances le *mycoderma aceti* transforme l'alcool en aldéhyde, et non en vinaigre, de même que le *mycoderma vini* transforme l'alcool de vin en acide acétique au lieu d'acide carbonique et d'eau. Ce dernier cas se présentant lorsque la fleur du vin est en état de maladie, lorsqu'elle doit vivre de sa propre substance, lorsque le liquide avec lequel elle est en contact ne lui offre ni albuminoïdes ni phosphates, on se demande si les circonstances dans lesquelles la fleur du vinaigre engendre de l'aldéhyde au lieu d'acide acétique ne seraient pas des circonstances morbides.

Quand l'alcool brûle lentement à une basse température, et au contact de l'air, sa combustion n'est jamais complète. Un fil de platine chauffé à 250° ou à 300°, et plongé dans de la vapeur d'alcool, donne naissance à de l'aldéhyde (*fig.* 189, t. II, p. 579). De l'alcool qui tombe goutte à goutte sur une plaque chauffée à 250° produit encore de l'aldéhyde.

837 *bis*. **Action des métaux alcalins et des alcalis sur l'alcool.** — Si l'on chauffe de l'alcool parfaitement anhydre avec du potassium ou du sodium, il se dégage de l'hydrogène dont le métal alcalin prend la place équivalent pour équivalent.

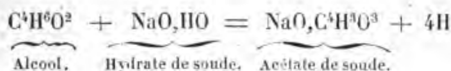


$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + K = \underbrace{C^4H^5KO^2}_{\text{Alcool potassé.}} + H$$

Ce corps est appelé *éthylate de potasse*, ou éthylate de soude si l'on a employé du sodium pour le préparer. Lorsqu'on abandonne à l'action de l'air une dissolution alcoolique de potasse ou de soude, elle brunit peu à peu, acquiert une odeur repoussante, qui rappelle la *résine d'aldéhyde* (848), et se charge d'acétate. Tous ces phénomènes montrent l'action oxydante des alcalis, car il se forme des mêmes produits (aldéhyde et acide acétique) que nous avons observés en examinant l'alcool soumis à l'action de l'air sous l'influence du noir de platine (837). Dans

ce cas l'oxydation de l'alcool aux dépens de l'oxygène de l'air est sollicitée par la présence des alcalis. Mais vient-on à chauffer la dissolution alcoolique alcaline en vase clos et à la température de 210 à 220°, ou bien encore fait-on passer de la vapeur d'alcool sur la soude chauffée environ à cette température, il y aura formation d'acétate de potasse et dégagement d'hydrogène. Ici l'alcool emprunte à l'eau qui accompagne l'alcali, l'oxygène qui lui est nécessaire pour passer à l'état d'acide acétique.

En effet :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{NaO,HO}_{\text{Hydrate de soude.}} = \underbrace{NaO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de soude.}} + 4H$$

L'oxydation de l'alcool sous l'influence des alcalis est un fait fondamental ; car, étant commun à tous les alcools, il constitue un trait caractéristique de l'histoire chimique de ces corps.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de la baryte caustique fortement chauffée, il se produit du carbonate de baryte, et il se dégage de l'hydrogène protocarboné et de l'hydrogène.

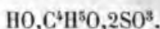
838. **Action de l'acide sulfurique sur l'alcool.** — *a. A la température de 70°.* Que l'on verse peu à peu une partie d'alcool absolu sur deux parties d'acide sulfurique concentré, en évitant que la température du mélange ne s'élève au-dessus de 70° ; dès que la masse sera devenue froide, qu'on y ajoute de l'eau, et qu'on la sature avec du carbonate de baryte, il se formera une quantité considérable de sulfate de cette base, et la partie liquide séparée par filtration, et concentrée ensuite à une douce chaleur, ou dans le vide, donnera un sel de baryte cristallisé en belles lames incolores. Ce sel dissous dans l'eau, puis décomposé avec soin par l'acide sulfurique, fournira du sulfate de baryte, et un acide soluble, appelé *acide sulfovinique.* Ce dernier évaporé dans le vide prend la consistance d'un sirop, dont la composition est $C^4H^6O^2,2SO^3$.

On pourrait penser que l'acide sulfovinique est un composé d'alcool et d'acide sulfurique anhydre ; mais il n'en est pas ainsi, car le sel barytique d'où il provient a la composition suivante :



$$BaO,C^4H^5O,2SO^3.$$

Or, nous savons que la formule d'un sel devient celle de son acide, si à la place de la base on y met une quantité équivalente d'eau. En opérant ainsi pour le sulfovinate de baryte, on trouve pour l'acide sulfovinique la formule suivante :



$$HO,C^4H^5O,2SO^3.$$

L'acide sulfurique dédouble l'alcool en eau et en ce que nous allons connaître sous le nom d'*éther sulfurique* : il se combine avec ces deux produits, et forme un acide normal. Dans

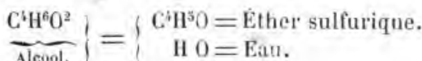
Fig. 220. Appareil pour montrer la décomposition de l'alcool en eau et en éther.

A vase contenant de l'alcool absolu.
BB appareil distillatoire avec le réfrigérant de Liebig.
t thermomètre.
i entonnoir à longue tige effilée.
m éprouvette où se rend le mélange d'eau et d'éther.
V vase rempli d'eau froide.

l'acide sulfovinique, il n'y a donc pas d'alcool ; ses éléments s'y trouvent, mais différemment groupés.

b. A la température de 140°. Si l'on chauffe une cornue contenant un mélange de 100 parties d'acide sulfurique concentré, de 50 parties d'alcool absolu et de 20 parties d'eau; si, en même temps, on y fait arriver un filet d'alcool absolu, en prenant toutes les précautions pour que la température du mélange reste toujours à 140°, il distillera simultanément de l'alcool, de l'éther sulfurique et de l'eau ; *le poids collectif de ces deux derniers sera égal à celui de l'alcool qui aura disparu pendant l'expérience* (*fig.* 220).

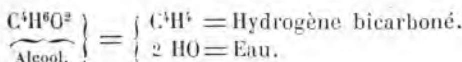
La composition de l'éther sulfurique étant C^4H^5O et celle de l'alcool $C^4H^6O^2$, on voit que dans ces circonstances l'acide sulfurique n'a fait que dédoubler l'alcool en éther sulfurique et en eau, sans contracter aucune combinaison. Ainsi,



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O = \text{Éther sulfurique.} \\ H\,O = \text{Eau.} \end{array} \right.$$

c. A la température de 160° à 165°. Supposons maintenant un ballon disposé de telle sorte que l'on puisse recueillir les gaz qui s'en dégagent (*fig.* 221) ; si dans ce ballon se trouve un mélange formé de 10 parties d'acide sulfurique et de 3 parties d'eau, et si l'on y fait arriver un courant de vapeur d'alcool absolu, en ayant soin d'entretenir la température entre 160° et 165°, il distillera de l'eau et de l'alcool, et il se dégagera en même temps de l'hydrogène bicarboné. En tenant compte de l'eau qui est passée dans le récipient, de l'alcool qui a été entraîné mécaniquement et du gaz qui s'est dégagé, on trouvera que *leur somme est égale à la quantité de vapeur d'alcool entrée dans la cornue.*

Dans ce cas, le dédoublement de l'alcool a été, pour ainsi dire, plus avancé que le précédent. Au lieu d'une molécule d'eau et d'une molécule d'éther sulfurique, il s'est formé deux molécules d'eau et une molécule d'hydrogène bicarboné.



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4 = \text{Hydrogène bicarboné.} \\ 2\,HO = \text{Eau.} \end{array} \right.$$

En résumé, à 70° l'acide sulfurique dédouble l'alcool en eau et en éther, et entre en combinaison avec ces deux corps : à 140° il le dédouble purement et simplement en eau et en éther ; à 165°, en eau et en hydrogène bicarboné. (MITSCHERLICH.)

839. Action générale des oxacides sur l'alcool. — Tous les acides ne donnent pas des résultats aussi variés. L'on ne con-

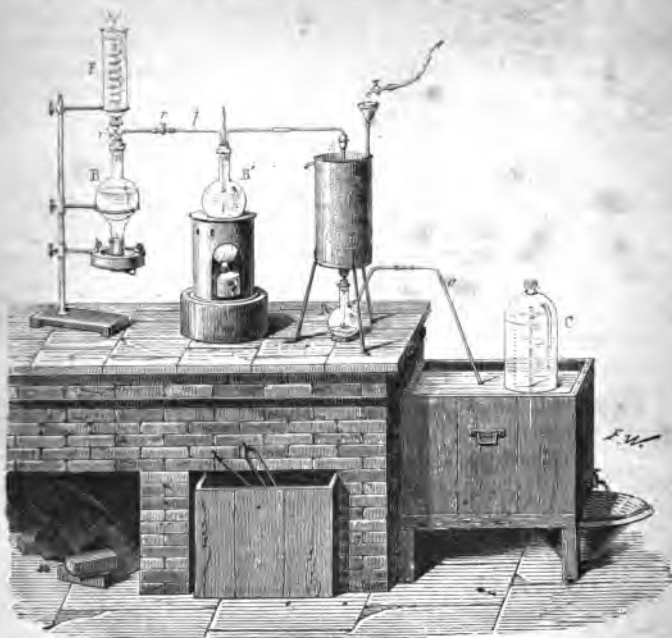


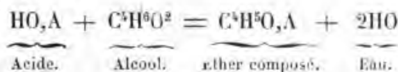
Fig. 221. — Appareil pour montrer la décomposition de l'alcool en eau et en hydrogène bicarboné.

B ballon contenant de l'alcool absolu.
B' ballon contenant le mélange d'acide sulfurique et d'eau.
t tube de communication entre les deux ballons B' B' : il est muni d'un robinet *r* destiné à régler l'arrivée de la vapeur alcoolique.
F serpentin refroidi par un mélange réfrigérant; il est destiné à condenser les vapeurs d'alcool qui s'élèveraient du ballon B avant que l'ébullition commence. Le robinet *r'* doit se fermer lorsqu'on ouvre le robinet *r*.
S serpentin refroidi par de l'eau froide.
R récipient destiné à recueillir l'eau et la portion d'alcool qui échappent à la décomposition.
o tube par où se dégage l'hydrogène bicarboné en se rendant dans la cloche graduée C.

naît que l'acide borique anhydre qui puisse décomposer l'alcool en eau et en hydrogène bicarboné. On ne connaît que l'a-

cide phosphorique très-concentré et l'acide arsénique, qui, en agissant sur l'alcool, produisent de l'éther : enfin, de tous les acides, ceux qui peuvent donner plusieurs sels avec la même base (acides polyatomiques) sont les seuls qui, par leur contact avec l'alcool, produisent des acides viniques[1]. Au contraire, les acides dédoublent pour la plupart l'alcool en éther et en eau, se combinent avec le premier de ces deux produits et forment un composé neutre que l'on connaît sous le nom générique d'*éther composé*[2].

La formule générale des éthers composés est C^4H^5O,A : elle rend compte de l'action la plus commune des acides sur l'alcool. En effet, HO,A représentant un acide normal quelconque, la formation d'un éther composé s'explique par l'équation suivante :



$$\underbrace{HO,A}_{\text{Acide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^4H^5O,A}_{\text{éther composé.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

En résumé, l'action générale des acides sur l'alcool peut donner lieu à quatre résultats différents :

1° Formation d'un acide vinique ;
2° — d'éther sulfurique ;
3° — d'hydrogène bicarboné;
4° — d'un éther composé neutre.

840. **Action des hydracides sur l'alcool.** — L'action des *hydracides* haloïdes sur l'alcool produit des effets plus simples. Si l'on fait arriver dans de l'alcool absolu froid un courant de gaz chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide devienne fumant ; si on le soumet ensuite à une légère chaleur, il se dégage un gaz qui, lavé et convenablement refroidi, se liquéfie. Ce produit est l'*éther chlorhydrique*, dont la formule est C^4H^5Cl.

Tous les hydracides haloïdes se comportant comme l'acide chlorhydrique, on peut dire qu'autant il y a de ces hydracides,

[1] Principaux acides pouvant produire des acides viniques :

Acide sulfurique.	Acide sulfocarbonique.
— phosphorique.	— oxalique.
— arsénique.	— tartrique.
— carbonique.	— mucique.

[2] L'acide sulfurique peut, lui aussi, donner naissance à un éther neutre composé (l'éther sulfatique C^4H^5O,SO^3), non pas en agissant directement sur l'alcool, mais bien sur l'éther sulfurique.

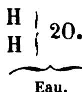
autant il y a d'éthers semblables à l'éther chlorhydrique : ils constituent la classe des *éthers haloïdes* ou *halo-éthers*.

840 *bis*. **Hypothèses sur la constitution de l'alcool et sur son éthérification. —** *a. Hypothèse allemande*. La considération que les acides ne pouvant donner qu'une seule série de sels (les acides monobasiques) n'engendrent jamais d'acides viniques, et que les acides polyatomiques donnent naissance aussi bien aux acides viniques qu'aux éthers composés neutres ; cette considération, disons-nous, a fait supposer que l'alcool est un hydrate d'éther, et que celui-ci est un corps comparable aux oxydes basiques. Tout ce qui ne serait pas oxygène dans l'éther sulfurique formerait un radical, l'éthyle C^4H^5, doué de la propriété de jouer le rôle d'un métal. D'après cette idée, l'éther sulfurique serait de l'oxyde d'éthyle (C^4H^5,O) ; les *halo-éthers* provenant de l'action des hydracides haloïdes sur l'alcool seraient du chlorure (C^4H^5,Cl), ou du bromure (C^4H^5,Br), ou du cyanure (C^4H^5,Cy), etc., etc. d'éthyle ; les acides viniques seraient des sels acides ; les éthers composés, des sels neutres. Cette théorie est née en Allemagne.

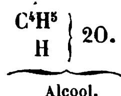
b. Hypothèse française. La théorie allemande a été précédée par une autre théorie inventée en France. D'après MM. Dumas et Boullay, l'alcool serait un bihydrate d'hydrogène bicarboné, l'éther en serait le monohydrate ; les halo-éthers seraient des combinaisons de ce même gaz avec les hydracides haloïdes ; les éthers composés et les acides viniques seraient des sels neutres ou acides, dont l'hydrogène bicarboné serait la base.

La théorie allemande attribue à l'éther ordinaire la faculté basique, la théorie française l'attribue à l'hydrogène bicarboné, dont le rôle salin serait pareil à celui de l'ammoniaque.

c. Hypothèse unitaire. M. Gerhardt, chef de l'école chimique dite des unitaires, par des considérations qu'il a développées dans plusieurs de ses écrits, a vu dans l'alcool un *corps binôme*, c'est-à-dire un corps formé de deux parties, pouvant être remplacées par voie de double échange, et comparable, au point de vue de sa constitution, à une double molécule d'eau.



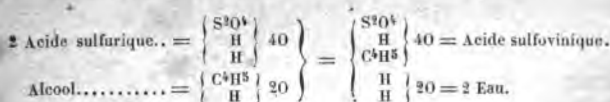
Eau.



Alcool.

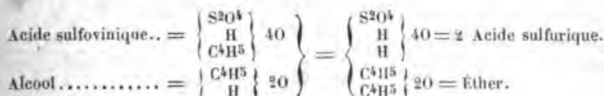
L'acide sulfurique, considéré lui-même comme un corps bi-

nôme, donne lieu, lorsqu'il est mis en présence d'alcool, à un double échange d'où résulte de l'acide sulfovinique.



$$\left.\begin{array}{l}\text{2 Acide sulfurique..} = \left\{\begin{array}{c}S^2O^4\\H\\H\end{array}\right\} 4O \\ \text{Alcool..........} = \left\{\begin{array}{c}C^4H^5\\H\end{array}\right\} 2O\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{c}S^2O^4\\H\\C^4H^5\end{array}\right\} 4O = \text{Acide sulfovinique.}\\ \left.\begin{array}{c}H\\H\end{array}\right\} 2O = \text{2 Eau.}\end{array}\right.$$

L'acide sulfovinique, corps binôme, en agissant à son tour sur de l'alcool, donne lieu également à un nouvel échange, qui a pour effet la formation d'éther.



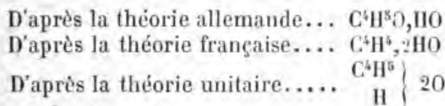
$$\left.\begin{array}{l}\text{Acide sulfovinique..} = \left\{\begin{array}{c}S^2O^4\\H\\C^4H^5\end{array}\right\} 4O \\ \text{Alcool............} = \left\{\begin{array}{c}C^4H^5\\H\end{array}\right\} 2O\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{c}S^2O^4\\H\\H\end{array}\right\} 4O = \text{2 Acide sulfurique.}\\ \left.\begin{array}{c}C^4H^5\\C^4H^5\end{array}\right\} 2O = \text{Éther.}\end{array}\right.$$

Les expériences de M. Williamson ont confirmé ces vues, et ont démontré que l'éther provient de la décomposition de l'acide sulfovinique et que sa formule est bien celle qui est indiquée par la théorie. Si en effet on fait agir de cet acide sur de l'alcool absolu, celui-ci passe à l'état d'éther, pourvu que l'expérience soit faite dans les mêmes conditions de température où ce dernier corps prend naissance.

De plus, si un bromure ou un iodure alcoolique agit sur un alcool sodé, il se produit une double décomposition d'où résultent un iodure ou un bromure sodique, ou un éther simple qui renferme les deux radicaux alcooliques soudés ensemble et formant un éther mixte.

Ainsi donc l'éthérification de l'alcool s'effectue en deux phases : *dans la première, l'acide sulfurique et l'alcool se décomposent mutuellement et produisent de l'acide sulfovinique et de l'eau ; dans la seconde, l'acide sulfovinique et l'alcool se décomposent mutuellement, engendrent de l'éther et régénèrent de l'acide sulfurique.*

L'alcool a donc pour formule :

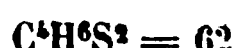


D'après la théorie allemande... C^4H^5O,HO
D'après la théorie française.... $C^4H^4,2HO$
D'après la théorie unitaire..... $\left.\begin{array}{c}C^4H^5\\H\end{array}\right\} 2O$

Nous aurons souvent recours à cette dernière formule [1].

[1] M. Wurtz a découvert une série de corps isomères des alcools, et dont on ne

ALCOOL DU SOUFRE, OU MERCAPTAN.



$C^4H^6S^2 = 62$

840 *ter*. **Préparation et propriétés de l'alcool du soufre ou mercaptan.** — En distillant un *sulfovinate terreux ou alcalin avec une dissolution de sulfhydrate de baryte*, M. Zeise obtint, en 1834, un composé qu'il nomma *mercaptan* (*corpus mercurium captans*), à cause de son action très-énergique sur le deutoxyde de mercure.

Par sa composition, par la densité de sa vapeur et par plusieurs de ses propriétés, ce corps a été considéré comme de l'alcool, dont l'oxygène est remplacé par du soufre.

Pour le préparer plus facilement on suit d'ordinaire le procédé proposé par M. Regnault, qui consiste à sursaturer par l'hydrogène sulfuré une solution alcoolique de potasse, puis à traiter ce liquide par la vapeur de l'éther chlorhydrique. Par la distillation on obtient une liqueur qui, étendue d'eau, met en liberté le mercaptan. Ce composé étant insoluble et moins dense que l'eau, on pourra l'en séparer à l'aide d'un entonnoir à robinet. On le purifiera par des lavages réitérés, et en le distillant après l'avoir laissé en contact quelque temps avec du chlorure de calcium.

A l'état de pureté, le mercaptan est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle celle de l'*ail* et celle de l'*assa-fœtida*. Sa saveur

pourrait expliquer les réactions qu'en leur attribuant la formule française proposée par MM. Dumas et Boullay. C'est pourquoi M. Wurtz les a dénommés pseudo-alcools.

Il serait trop long de décrire toutes les propriétés qui caractérisent et qui séparent en même temps les pseudo-alcools des alcools proprement dits. Nous nous arrêterons aux plus saillantes.

a. Un pseudo-alcool traité par l'acide sulfurique concentré ne donne point d'acide vinique, mais il se décompose en donnant naissance à de l'eau et à l'hydrocarbure qui a servi à le préparer.

b. A 200 ou 250° un pseudo-alcool se dédouble comme sous l'action de l'acide sulfurique, tandis qu'un alcool normal résiste à cette température.

c. Le brome versé dans un pseudo-alcool en sépare de l'eau et se combine à l'hydrocarbure ; versé dans un véritable alcool, il se substitue à une partie de l'hydrogène en produisant un dérivé de substitution.

d. Traités par l'acide acétique, à chaud et en vase clos, les pseudo-alcools donnent de l'eau et de l'hydrocarbure générateur. Les vrais alcools s'éthérifient, etc., etc. On les prépare en traitant les carbures d'hydrogène, qui ne sont ni l'éthylène ni le propylène, par de l'acide chlorhydrique, et ensuite par de l'acétate d'argent et enfin par la potasse : l'acide chlorhydrique donne naissance à un chlorure d'hydrocarbure ; l'acétate d'argent, à un acétate d'hydrocarbure, et la potasse, à l'hydrate de carbure ou pseudo-alcool. Ce même procédé appliqué à l'éthylène C^4H^4, ou au propylène C^6H^6, donne de l'alcool ordinaire, ou de l'alcool propylique.

est à la fois sucrée et éthérée. Sa densité, déterminée à 21° par M. Liebig, est de 0,835, et, déterminée à 15° par M. Zeise, elle est de 0,842. La densité de sa vapeur a été trouvée, par M. Bunsen, égale à 2,11.

Le mercaptan bout entre 61 et 63°, s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleue ; il n'a aucune réaction, il est très-peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le potassium et le sodium se comportent avec lui comme avec l'alcool ordinaire, c'est-à-dire, qu'ils y remplacent une molécule d'hydrogène.

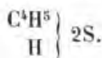
Les oxydes métalliques des dernières sections réagissent vivement sur le mercaptan, il se forme de l'eau, et l'on obtient des *mercaptides métalliques* dont celui de mercure est le plus remarquable, tant par son aspect, que par la facilité de sa production, facilité qui a motivé la dénomination de *mercaptan*.

Voici l'égalité qui rend compte de la formation des mercaptides.



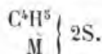
$$\underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{Mercaptan.}} + \underbrace{MO}_{\text{Oxyde métallique.}} = \underbrace{C^4H^5MS^2}_{\text{Mercaptide.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}}$$

En considérant le mercaptan comme l'alcool du soufre, sa formule binômique ou unitaire devient :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} 2S.$$

La formule des mercaptides deviendra alors :



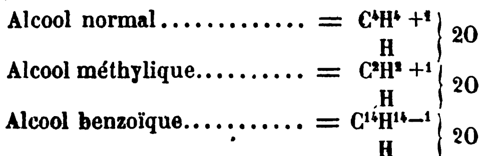
$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ M \end{matrix}\right\} 2S.$$

841. **Homologues et isologues de l'alcool.** — Selon Gerhardt, on appelle *homologues* « les substances carbonées rem- « plissant les mêmes fonctions chimiques, suivant les mêmes « lois de métamorphose et renfermant dans leur molécule *n* fois « CH plus ou moins la même quantité des mêmes éléments, « hydrogène, oxygène, chlore, azote, etc., etc. En se métamor- « phosant sous l'influence du même agent, les corps homologues « donnent de nouvelles substances homologu es entre elles. »

On définit de la même manière les corps *isologues*, à cela près que les quantités positives ou négatives des éléments, en dehors

de nCH, ne sont pas les mêmes que celles du composé auquel on les compare. Ainsi :

L'alcool méthylique $= C^2H^4O^2$ est un *homologue* de l'alcool normal $C^4H^6O^2$, et l'alcool benzoïque $= C^{14}H^8O^2$, en est un *isologue*. En effet :



Alcool normal............. $= \left.\begin{matrix}C^4H^4+^1\\H\end{matrix}\right\} 2O$

Alcool méthylique.......... $= \left.\begin{matrix}C^2H^2+^1\\H\end{matrix}\right\} 2O$

Alcool benzoïque........... $= \left.\begin{matrix}C^{14}H^{14}-^1\\H\end{matrix}\right\} 2O$

D'après cette définition, tout corps qui, traité semblablement à l'alcool, donnera naissance à une série de produits homologues ou isologues de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'acide vinique, de l'éther sulfurique, de l'hydrogène bicarboné, des éthers haloïdes et des éthers composés, sera un alcool lui-même.

Par ordre de date, l'*esprit-de-bois* est le premier homologue de l'alcool que l'on ait connu ; cet heureux rapprochement fut annoncé vers la fin de 1834 par MM. Dumas et Péligot.

Aujourd'hui, dans la seule série à radical C^nH^{n+1}, on en compte dix.

	FORMULE		
	ALLEMANDE.	FRANÇAISE.	UNITAIRE.
1° Alcool méthylique (esprit-de-bois).........	C^2H^3O,HO	$C^2H^2,2HO$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$
2° — propylique.......	C^6H^7O,HO	$C^6H^6,2HO$	$\left.\begin{matrix}C^6H^7\\H\end{matrix}\right\}O^2$
3° — butylique.........	C^8H^9O,HO	$C^8H^8,2HO$	$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}O^2$
4° — amylique (huile de pommes de terre).	$C^{10}H^{11}O,HO$	$C^{10}H^{10},2HO$	$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2$
5° — caproïque........	$C^{12}H^{13}O,HO$	$C^{12}H^{12},2HO$	$\left.\begin{matrix}C^{12}H^{13}\\H\end{matrix}\right\}O^2$
6° — œnanthylique.....	$C^{14}H^{15}O,HO$	$C^{14}H^{14},2HO$	$\left.\begin{matrix}C^{14}H^{15}\\H\end{matrix}\right\}O^2$
7° — caprylique........	$C^{16}H^{17}O,HO$	$C^{16}H^{16},2HO$	$\left.\begin{matrix}C^{16}H^{17}\\H\end{matrix}\right\}O^2$
8° — cétique (éthal)....	$C^{32}H^{33}O,HO$	$C^{32}H^{32},2HO$	$\left.\begin{matrix}C^{32}H^{33}\\H\end{matrix}\right\}O^2$
9° — cérylique.........	$C^{54}H^{55}O,HO$	$C^{54}H^{54},2HO$	$\left.\begin{matrix}C^{54}H^{55}\\H\end{matrix}\right\}O^2$
10° — mélissique......	$C^{60}H^{61}O,HO$	$C^{60}H^{60},2HO$	$\left.\begin{matrix}C^{60}H^{61}\\H\end{matrix}\right\}O^2$

842. **Relations moléculaires des homologues de l'alcool.** — Indépendamment de la similitude des métamorphoses, qui est le lien naturel de ces alcools, un autre lien encore plus naturel, pour ainsi dire, se trouve dans certaines propriétés moléculaires qui leur sont communes. Ainsi, tous ces composés sont monoatomiques; leurs formules représentent 4 volumes de vapeur ; leurs points d'ébullition sont équidistants (HERMANN KOPP) : en effet, si l'on excepte l'alcool méthylique, on trouve que la différence entre les points d'ébullition de deux alcools voisins est d'environ 18°.

	POINT D'ÉBULLITION.	DIFFÉRENCE.
Alcool éthylique (alcool normal)....	78°	
		.... 18°
— propylique...............	96	
		 16
— butylique	112	
		 20
— amylique...............	132	
		 18
— caproïque...............	150	
		 16
— œnanthylique...............	166	

On voit que si à 78 on ajoute 18 multiplié par le nombre représentant l'intervalle qui sépare l'alcool ordinaire d'un autre alcool quelconque de la série, on aura le point d'ébullition approximatif de ce dernier alcool.

	POINT D'ÉBULLITION. THÉORIQUE.	POINT D'ÉBULLITION. RÉEL.	NOM DE L'ALCOOL.
78 + 1 × 18 = ...	90°	96°	Alcool propylique.
78 + 2 × 18 = ...	114	112	— butylique.
78 + 3 × 18 = ...	132	132	— amylique.
78 + 4 × 18 = ...	150	150	— caproïque.
78 + 5 × 18 = ...	168	166	— œnanthylique.
78 + 6 × 18 = ...	186	184	— caprylique.

Enfin, par l'ensemble de leurs réactions, on peut voir dans tous ces alcools un radical composé d'un nombre égal de molécules d'hydrogène et de carbone, plus une molécule d'hydrogène ; ce qui ressort de la comparaison des formules unitaires. C'est pourquoi nous avons donné à la série des alcools que nous avons considérés l'expression C^nH^{n+1}.

Pour rendre plus facile l'intelligence de ce que nous dirons

dans les leçons suivantes, nous allons définir les mots *série, type* et *radical.*

843. **Signification du mot série.** — Les espèces chimiques rapprochées en vertu de relations de provenance ou de constitution forment une *série*. Cette notion implique l'idée d'*homologie* autant que celle d'*hétérologie*. Prouvons-le par un exemple puisé dans le sujet même de cette leçon. Soient plusieurs alcools homologues et leurs dérivés, respectivement rangés comme dans le tableau suivant :

Alcool éthylique.	Alcool propylique.	Alcool butylique.	Alcool amylique.	etc., etc.
$C^4H^6O^2$	$C^6H^8O^2$	$C^8H^{10}O^2$	$C^{10}H^{12}O^2$	
Aldéh. éthylique.	Aldéh. propylique.	Aldéh. butylique.	Aldéhyde amylique.	etc., etc.
$C^4H^4O^2$	$C^6H^6O^2$	$C^8H^8O^2$	$C^{10}H^{10}O^2$	
Acide acétique.	Acide propionique.	Acide butylique.	Acide valérique.	etc., etc.
$C^4H^4O^4$	$C^6H^6O^4$	$C^8H^8O^4$	$C^{10}H^{10}O^4$	
Éther éthylique.	Éther propylique.	Éther butylique.	Éther amylique.	etc., etc.
C^4H^5O	C^6H^7O	C^8H^9O	$C^{10}H^{11}O$	
Ac. sulfo-éthylique.	Ac. sulfo-propylique.	Ac. sulfo-butylique.	Ac. sulfo-amylique.	etc., etc.
$C^4H^5O,HO,2SO^3$	$C^6H^7O,HO,2SO^3$	$C^8H^9O,HO,2SO^3$	$C^{10}H^{11}O,HO,2SO^3$	
Éthylène.	Propylène.	Butylène.	Amylène.	etc., etc.
C^4H^4	C^6H^6	C^8H^8	$C^{10}H^{10}$	
etc., etc.	etc., etc.	etc., etc.	etc., etc.	etc., etc.

Les lignes verticales représentent des séries *hétérologues ;* les lignes horizontales, des séries *homologues*. Les termes des premières dérivent les uns des autres, par suite de modifications déterminées par les agents divers ; les termes des dernières ont une constitution moléculaire semblable, remplissent les mêmes fonctions chimiques et se rattachent au même *type*.

844. **Signification du mot type**[1]. — Toute espèce choisie arbitrairement comme terme de comparaison entre espèces homologues s'appelle *type*. Ainsi tous les termes de la série hétérologue qui commence par l'alcool éthylique (alcool ordinaire) sont généralement considérés comme des types, par cela seul qu'étant les plus anciennement connus, ils ont servi de termes

[1] La science est redevable de l'idée des *types chimiques* à M. Dumas, qui le premier rattacha au même type une combinaison organique donnée et les corps qui en dérivent par substitution directe d'un élément à un autre.

de comparaison pour déterminer la constitution chimique des espèces semblables. L'éthylène (hydrogène bicarboné) est donc le type des carbures d'hydrogène fournis par les alcools ; l'acide vinique ordinaire (acide sulfo-éthylique) est le type des sulfacides, provenant de l'action réciproque des alcools et de l'acide sulfurique, etc., etc.

D'après cette définition, on voit que les types doivent être nombreux, les séries l'étant elles-mêmes ; mais si on ramène ces dernières à un petit nombre de groupes, les premiers se trouveront forcément réduits. C'est ainsi que l'école unitaire adopte pour le moment quatre types fondamentaux qui sont : l'*eau*, l'*acide chlorhydrique*, l'*hydrogène* et l'*ammoniaque* : suivant elle, plusieurs séries, dont les fonctions chimiques, les réactions, les métamorphoses, considérées dans leur ensemble, et à un point de vue général, peuvent être rapportées, par exemple, à celles de l'eau, auront ce corps pour type et en affecteront l'expression symbolique ; et comme, d'après ce système, plusieurs séries à fonctions spéciales diverses doivent nécessairement se trouver réunies sous le même type, on les a classées, tout en les y maintenant, selon leurs tendances chimiques particulières.

Pour plus de clarté nous laisserons parler Gerhardt qui, après avoir établi les quatre types fondamentaux de la chimie, s'exprime comme il suit : « En échangeant leur hydrogène contre certains « groupes, ces types donnent naissance aux acides, aux alcools, « aux éthers, aux hydrures, aux radicaux, aux chlorures orga- « niques, aux acétones, aux alcalis.

« La série formée par chaque type a ses côtés extrêmes qu'on « peut appeler le *côté positif* ou le *côté gauche*, et le *côté négatif* ou « le *côté droit*. Tel groupe organique, en se substituant à l'hydro- « gène, placé lui-même au côté positif, produira des composés « placés du même côté ; les groupes *éthyle* C^2H^5, *méthyle* CH^3, « *amyle* C^5H^{11}, par exemple, donneront, par cette substitution, des « alcools semblables à l'eau, des aldéhydes ou des radicaux sem- « blables à l'hydrogène, des éthers semblables à l'acide chlor- « hydrique, des alcalis semblables à l'ammoniaque.

« Le tableau suivant peut rendre mon idée.

TYPE *.	EXTRÉMITÉ GAUCHE ou POSITIVE.	TERMES INTERMÉDIAIRES.	EXTRÉMITÉ DROITE ou NÉGATIVE.
Eau....... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ = Alcool....	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ = Ac. acétiq.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ = Éther sulfurique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ = Ac. acétiq. anhydr.
	$\left.\begin{matrix}C\,H^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ = Éther éthylméthylique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$ = Acétate benzoïque.
		$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ = Éther acétiq.	
Hydrogène... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$ = Hydrure d'éthyle.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ = Aldéhyde.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ = Éthyle....	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ = Acétyle.
		$\left.\begin{matrix}C\,H^3O\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$ = Acétone.	
Ac. chlorhydr. $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$ = Éther chlorhydrique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ = Chlorure d'acétyle.
Ammoniaque.. $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ = Éthylamine..	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ = Acétamide.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N$ = Diéthylamine		
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N$ = Triéthylam.		

* Pour ramener les formules unitaires de ce tableau au point de vue dualistique, il faut doubler le carbone et l'oxygène : $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ O changé en $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ O^2 devient $C^4H^4O^4$ = acide acétique.

« Le *type eau*, en échangeant la moitié de son hydrogène pour « un groupe hydrocarburé CH^3, C^2H^5, etc., etc., donne naissance « à un alcool ; en échangeant la totalité de son hydrogène pour « un semblable groupe, il produit l'éther correspondant.

« Le même type, en échangeant la moitié de son hydrogène « pour un groupe contenant à la fois du carbone, de l'hydro-

« gène et de l'oxygène, produit un acide monobasique hydraté, « semblable à l'acide acétique. Dans le cas où la substitution « est effectuée par le même groupe sur les deux atomes de « l'hydrogène de l'eau, le produit est l'acide anhydre correspon- « dant.

« Le *type hydrogène* peut éprouver les mêmes substitutions que « le type eau, et produire autant de combinaisons.

« Les compositions semblables au gaz des marais, et connues « sous le nom d'hydrures, sont évidemment à l'hydrogène ce « que les alcools sont à l'eau ; les radicaux éthyle et méthyle « correspondent aux éthers de ces alcools. Les aldéhydes sont à « l'hydrogène ce que les acides monobasiques sont à l'eau : l'a- « cétyle, le benzoïle et les autres radicaux oxygénés sont les « correspondants des acides anhydres ; les acétones enfin, comme « M. Chancel l'a déjà fait remarquer, représentent les éthers des « aldéhydes, et sont par conséquent à l'hydrogène, ce que les « éthers des acides monobasiques sont à l'eau.

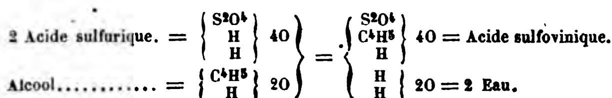
« Le *type acide chlorhydrique* donne naissance, d'une part, aux « éthers chlorhydriques, c'est-à-dire à des chlorures semblables « au chlorure de potassium, ou aux chlorures des éléments élec- « tro-positifs, lorsque la substitution est effectuée par des grou- « pes hydrocarbonés, et, d'autre part, à des chlorures électro- « négatifs correspondant aux acides monobasiques, comme le « chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoïle, lorsque la « même substitution est effectuée par les groupes contenus dans « ces acides monobasiques.

« Enfin, le *type ammoniaque* produit les alcalis, susceptibles « de se combiner avec les acides, ou les amides, susceptibles de « se combiner avec les bases, suivant que les substitutions sur « l'hydrogène de l'ammoniaque sont effectuées par les groupes « qui donnent naissance aux bases (alcools, oxydes organiques), « ou par les groupes qui produisent les acides organiques. Les « corps semblables à l'hydrate d'oxyde d'ammonium sont re- « présentés à l'autre extrémité de la série par les acides ami- « dés. » (Voir *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVII, p. 285, 3e série.)

845. **Qu'entend-on par radical ?** — En chimie organique, on entend par *radical* non pas un corps isolable ou isolé, mais tout élément ou groupe d'éléments d'un composé, pouvant être transporté dans un autre composé par double décomposition.

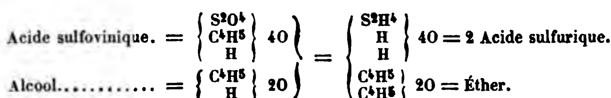
Les formules qui, dans le paragraphe 840 *bis*, expriment la

formation de l'acide sulfovinique et de l'éther, serviront à préciser la notion de radical.



Une molécule d'hydrogène de l'acide sulfurique change de place avec le groupe C^4H^5 de l'alcool, d'où formation d'acide sulfovinique et d'eau.

La molécule H de l'acide sulfurique et le groupe C^4H^5 de l'alcool sont donc deux radicaux.



Le groupe C^4H^5 de l'acide sulfovinique change avec H de l'alcool, d'où formation d'acide sulfurique et d'éther.

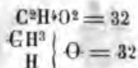
Le groupe C^4H^5 de l'acide sulfovinique et la molécule H de l'alcool sont donc deux radicaux.

Par ce dernier exemple, on voit qu'on ne doit pas considérer comme étant des radicaux, une molécule ou un groupe moléculaire particulier, mais toute molécule ou groupe susceptible de céder, par voie de double échange, sa place à une autre molécule ou groupe. Ainsi, pour l'alcool, nous avons vu H et C^4H^4 jouer chacun à leur tour le rôle de radical.

Il faut conclure de ce qui précède qu'il n'y a rien de commun entre les propriétés chimiques des radicaux dans les combinaisons, et celles des éléments ou des groupes moléculaires à l'état libre. Ainsi, l'hydrogène gazeux n'a pas plus de rapport avec l'hydrogène combiné que le diamant n'en a avec le carbone des composés organiques ; ce qui n'exclut pas l'existence des radicaux isolés, tels que les envisage la théorie dualistique.

PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ALCOOL NORMAL.

ALCOOL MÉTHYLIQUE (ESPRIT-DE-BOIS).



845 *bis*. **Préparation et propriétés de l'alcool méthylique.** — Pour avoir l'*alcool méthylique pur*, on mêle l'esprit-de-bois du commerce avec le double de son poids de chlorure de calcium fondu et pulvérisé. L'alcool méthylique forme, avec ce corps, une combinaison cristalline qui résiste à une température de 100°, sans se décomposer ; on la chauffe au bain-marie pour distiller la majeure partie des produits étrangers qui l'accompagnent. Le résidu (combinaison de chlorure de calcium et d'alcool méthylique) mêlé avec de l'eau se décompose. En distillant le mélange aqueux, on obtient l'alcool méthylique, qu'on n'aura plus qu'à distiller sur de la chaux vive pour l'avoir anhydre, mais non absolument pur. On l'obtient dans cet état en faisant bouillir des éthers composés méthyliques (oxalate, citrate de méthylène, etc., etc.), cristallisés et purs, avec une dissolution alcaline. L'alcool méthylique ainsi préparé se trouve mêlé seulement avec de l'eau qu'on séparera par les moyens ci-dessus indiqués.

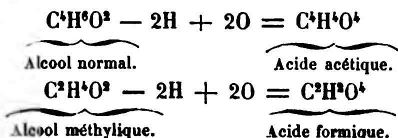
Toutefois, si l'alcool méthylique préparé par le premier procédé est agité avec le quart ou le cinquième d'huile d'olive, il lui abandonne les faibles quantités d'huiles empyreumatiques qui l'accompagnent, et devient parfaitement pur. (Demondésir.)

L'alcool méthylique est un liquide incolore, doué d'une odeur à la fois éthérée et alcoolique ; sa saveur rappelle celle de l'alcool, mais elle est plus brûlante ; sa densité est 0,798, celle de sa vapeur est 1,12. Il bout à 66°, et son ébullition n'est paisible qu'autant que l'on met au fond du vase distillatoire une certaine quantité de mercure : il brûle avec une flamme bleue.

L'alcool méthylique dissout parfaitement les alcalis et donne naissance, avec la baryte anhydre, à une combinaison cristalline formée d'un équivalent de chaque corps. En général, il a les mêmes propriétés dissolvantes que l'alcool normal.

De même que l'alcool ordinaire, soumis à l'influence des ac-

tions oxydantes, se transforme en acide acétique, de même l'esprit-de-bois se transforme en acide formique. L'allure des phénomènes est la même dans les deux cas. Qu'on enlève aux deux alcools 2 molécules d'hydrogène et qu'on leur en donne autant d'oxygène, on aura l'*acide acétique* et l'*acide formique*.

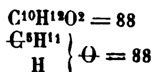


Nous dirons, pour abréger, que l'histoire chimique de l'alcool méthylique est la même que celle de l'alcool ordinaire. Qu'on remplace, par la pensée, dans la série des dérivés de l'alcool normal, la molécule C^4H^4 par la molécule C^2H^2, on aura la série des dérivés de l'alcool méthylique.

M. Berthelot a préparé l'alcool méthylique par voie synthétique, en oxydant l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais C^2H^4. A cet effet, il a chauffé à 100° des quantités proportionnelles de sulfate d'argent et d'acide sulfurique avec de l'éther *méthylo-chlorhydrique* (C^2H^3Cl) obtenu en faisant agir du chlore sur l'hydrogène protocarboné; il s'est procuré, de cette manière, de l'acide sulfo-méthylique, d'où il a tiré l'alcool méthylique.

L'alcool méthylique, entrevu par Taylor en 1812, a été étudié en France par MM. Dumas et Péligot.

ALCOOL AMYLIQUE OU VALÉRIQUE (HUILE DE POMMES DE TERRE).



845 *ter*. **Préparation et propriétés de l'alcool amylique.** — L'alcool amylique, déjà connu de Scheele, se rencontre dans les eaux-de-vie communes fabriquées avec les pommes de terre, les céréales, la mélasse des betteraves et le marc des raisins. On l'extrait en soumettant à la distillation les eaux-de-vie de ces provenances, et en recueillant à part les dernières portions dès qu'elles passent laiteuses. Le produit brut renferme beaucoup d'eau et d'alcool ordinaire; après l'avoir agité avec de l'eau, on

décante l'huile surnageante, on la dessèche à l'aide du chlorure de calcium, et on la rectifie autant de fois qu'il est nécessaire pour que son point d'ébullition se fixe à 132°.

L'alcool amylique est un liquide huileux, incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre et brûlante, et dont la densité déterminée à 15° est de 0,818, et celle de sa vapeur est égale à 3,147.

La vapeur de cet alcool s'enflamme à 60° et brûle avec une flamme blanche.

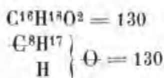
Refroidi à — 20°, l'alcool amylique se prend en lames cristallines. Il tache le papier d'une manière fugitive. Il est peu soluble dans l'eau; l'alcool, l'éther et les huiles essentielles le dissolvent en toute proportion.

Quoique ordinairement *lævogyre*, on ne rencontre pas moins quelquefois de l'alcool amylique inactif; mais celui-ci possède un point d'ébullition inférieur de quelques degrés à celui de l'acide amylique actif, et, de plus, il est beaucoup moins soluble. (PASTEUR.)

L'histoire chimique de l'alcool amylique, qui a été développée par les travaux successifs de MM. Dumas, Balard et Cahours, est identiquement la même que celle des autres alcools que nous connaissons.

ALCOOL CAPRYLIQUE.

$C^{16}H^{18}O^2 = 130$



845 *quater*. **Préparation et propriétés de l'alcool caprylique.** — Pour préparer l'alcool caprylique, découvert et étudié par M. Bouis, on saponifie l'huile de ricin par de la potasse ou de la soude, et on ajoute ensuite un excès d'alcali, de telle sorte qu'il représente environ la moitié en poids de l'huile employée ; on chauffe modérément dans une cornue, la matière se boursoufle et dégage une odeur très-prononcée de champignon; ensuite le mélange s'épaissit, la mousse tombe et la réaction commence; on observe alors un abondant dégagement d'hydrogène, et l'on voit distiller un liquide huileux incolore, surnageant l'eau: c'est l'*alcool caprylique*. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs blanches irritantes, d'une odeur désagréable.

Si l'on emploie un alambic pour opérer en grand, il est prudent de placer, entre le chapiteau et le réfrigérant, un gros tube en verre servant au besoin de tube de sûreté, et, de plus, de mettre un bouchon de liége à la place de la vis qui ferme l'ouverture destinée à l'introduction des liquides dans l'appareil distillatoire. Si, à la suite d'un trop grand boursouflement, le serpentin venait à se boucher, l'explosion serait évitée soit à cause du bouchon en liége qui sauterait, soit en cassant le tube en verre.

Pour se procurer l'alcool caprylique très-pur, il faut le distiller plusieurs fois sur de la potasse en fragments, en changeant la cornue à chaque opération et jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de matière brune, et que l'alcool se vaporise sans se colorer.

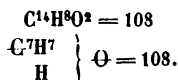
L'alcool caprylique est un liquide parfaitement incolore et transparent, d'une odeur forte et persistante, oléagineux, tachant le papier comme les essences, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther, l'acide acétique. Sa densité est égale à 0,823 à + 17°; il bout à 180° sous la pression normale ; la densité de sa vapeur est égale à 4,50. Il brûle avec une très-belle flamme blanche. Il dissout très-facilement le soufre, le phosphore, l'iode, les corps gras, les résines, et notamment le *copal tendre*. Il réduit à chaud l'oxyde d'argent sec en produisant un très-beau miroir métallique, et il ne paraît pas s'altérer à l'air.

L'alcool caprylique ne peut être conservé sur le chlorure de calcium, avec lequel il contracte une combinaison cristalline et déliquescente.

Les propriétés chimiques fondamentales de l'alcool caprylique sont les mêmes que celles des autres alcools.

PRINCIPAUX ISOLOGUES DE L'ALCOOL NORMAL.

ALCOOL BENZOÏQUE.



$$C^{14}H^8O^2 = 108$$

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O = 108.$$

845 *quinquies*. **Préparation et propriétés de l'alcool benzoïque.** — L'huile que l'on obtient en faisant réagir une solu-

tion alcoolique de potasse sur l'essence d'amandes amères, ou hydrure de benzoïle ($C^{14}H^6O^2$), est l'*alcool benzoïque*.

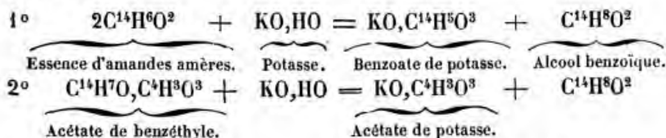
M. Canizzaro, à qui est due la découverte de cet alcool, s'est aussi servi du procédé suivant :

On fait bouillir pendant deux ou trois heures du *toluène monochloré* ($C^{14}H^7Cl$) avec une solution alcoolique concentrée d'acétate de potasse, dans un ballon qui se trouve en rapport avec un réfrigérant de Liebig, incliné de telle manière que les produits qui s'y condensent refluent sans cesse dans le ballon.

On filtre le liquide refroidi pour en séparer le chlorure de potassium, et on le remet à bouillir pour s'assurer qu'il ne se forme plus de ce dernier sel. Alors on distille au bain-marie la plus grande partie de l'alcool ; le liquide qui reste se sépare en deux couches dont on distille la supérieure. Ce qui passe à 210° est un éther composé, l'acétate de benzéthyle ($C^{14}H^7O,C^4H^3O^3$). Cet éther est soumis à une longue ébullition avec une solution alcoolique concentrée de potasse ; ensuite on distille au bain-marie la plus grande partie de l'alcool : le liquide restant se sépare en deux couches, dont la supérieure contient l'alcool benzoïque, qu'on isole par distillation, en ne recueillant que ce qui bout à 204° et puis en le rectifiant deux fois.

Le toluène ($C^{14}H^8$), dont M. Canizzaro s'est servi, a été préparé par la distillation fractionnée de la *benzine du commerce*, en tenant compte seulement des portions qui passent entre 108 et 115°. Pour transformer le toluène en *toluène monochloré* ou *chlorure de benzéthyle* ($C^{14}H^7Cl$), il l'a distillé dans un courant de chlore sec ; il a recueilli à part les derniers produits plus denses que l'eau, et il a répété le même traitement sur les premiers produits plus légers que l'eau. Le liquide obtenu a été lavé avec de l'eau et avec une solution concentrée de potasse ; il a été desséché par le chlorure de calcium, et distillé plusieurs fois jusqu'à ce que le point d'ébullition = 175° soit devenu constant.

Voici l'explication des réactions dont l'alcool benzoïque est le résultat.



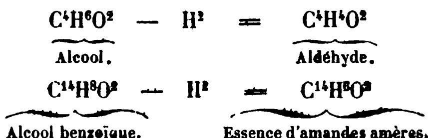
$$1^\circ \quad \underbrace{2C^{14}H^6O^2}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + \underbrace{KO,HO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Alcool benzoïque.}}$$

$$2^\circ \quad \underbrace{C^{14}H^7O,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de benzéthyle.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + C^{14}H^8O^2$$

L'alcool benzoïque est une huile incolore plus dense que

l'eau, fortement réfringente, et qui bout à 204°. Ce corps s'éthérifie, ainsi que le prouve l'équation qui se rapporte au second procédé de préparation.

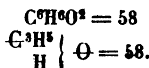
Par l'action de l'acide azotique faible, il se change en essence d'amandes amères, qui est avec lui dans les mêmes rapports de composition que l'aldéhyde avec l'alcool.



Soumis à l'action de l'acide chromique, il passe à l'état d'acide benzoïque.

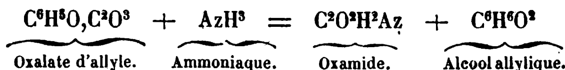
Enfin, il donne un éther chlorhydrique, un carbure d'hydrogène, en un mot il donne toutes les réactions fondamentales des alcools.

ALCOOL ALLYLIQUE OU ACRYLIQUE.



845 *sexties*. **Préparation et propriétés de l'alcool allylique.** — MM. Cahours et Hofmann ont obtenu cet alcool en faisant agir le *propylène iodé* C^6H^5I dissous dans l'éther sur l'oxalate d'argent. Sous l'influence de la chaleur l'action est rapide ; il se dépose de l'iodure d'argent, tandis que l'éther tient en dissolution de l'oxalate d'allyle, qui est à l'alcool, que nous considérons, ce que l'éther oxalique ordinaire est à l'alcool normal.

En versant de l'ammoniaque sur la dissolution éthérée, il se forme de l'*oxamide*, et l'*alcool allylique* devient libre.



L'alcool allylique est un liquide incolore et très-mobile, soluble dans l'eau, son odeur rappelle un peu celle de la moutarde. Il bout à 103°, et soumis à l'action de différents corps, il donne une série de produits isologues de la série alcoolique, sans qu'aucun terme y manque.

Nous nous arrêtons à ces deux isologues de l'alcool ordinaire, car nous ne voulons donner que des exemples; mais nous ferons remarquer que le nombre en est plus considérable, ainsi qu'on le voit par le tableau suivant.

ISOLOGUES DE L'ALCOOL ORDINAIRE.

1er GROUPE $= C^{2n}H^{2n}O^2$...

Alcool allylique....................	$C^6H^6O^2$
— menthique	$C^{20}H^{20}O^2$

2e GROUPE $= C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Alcool campholique.........	$C^{20}H^{18}O^2$

3e GROUPE $= C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Alcool benzoïque..................	$C^{14}H^8O^2$
— cuminique..................	$C^{20}H^{14}O^2$

4e GROUPE $= C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Alcool cinnamique	$C^{18}H^{10}O^2$
— cholestérique.......	$C^{52}H^{44}O^2$

A la vue de ce tableau on est porté à prédire qu'on découvrira probablement un groupe intermédiaire entre le deuxième et le troisième, et dont la formule générale sera $C^{2n}H^{2n-4}O^2$.

RÉSUMÉ.

832 et **833.** On détermine la richesse alcoolique des *eaux-de-vie* par l'alcoomètre de Gay-Lussac; on reconnaît celle des *vins* en séparant, par distillation, l'alcool qu'ils renferment, qu'on soumet ensuite à un essai alcoométrique.

834 et **835.** On prépare l'*alcool absolu* ($C^4H^6O^2$), en distillant l'alcool à 90° centésimaux successivement sur de la chaux vive et sur du chlorure de calcium anhydre. On obtient l'alcool marquant 96° centésimaux (qui est le plus employé dans les laboratoires), en distillant successivement de petites quantités d'alcool à 90° centésimaux sur un mélange de chaux vive et de carbonate de potasse.

836. L'alcool bout à 78°,41, et sa densité est de 0,795; celle de sa vapeur est de 1,613; sa formule représente 4 volumes. Il est le dissolvant ordinaire des corps très-hydrogénés.

837. L'oxygène n'attaque pas l'alcool pur, mais il n'en est plus ainsi sous l'influence du noir de platine et de certaines substances azotées. Dans ces cas il passe à l'état d'*aldéhyde* ($C^4H^4O^2$), et d'*acide acétique* ($C^4H^4O^4$).

837 *bis.* L'alcool exposé à l'air, sous l'influence des alcalis, absorbe

de l'oxygène et passe successivement ou simultanément à l'état d'aldéhyde et d'acide acétique. Chauffé à 220° avec des alcalis hydratés, il s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau d'hydratation, et donne naissance à des acétates.

838. L'acide sulfurique et l'alcool, chauffés à 70°, donnent de l'*acide sulfovinique* ($C^4H^5O,HO,2SO^3$) ; à 140°, ils produisent de l'éther (C^4H^5O), et entre 160° et 165°, ils laissent dégager de l'hydrogène bicarboné(C^4H^4).

839. En général, l'action des oxacides sur l'alcool a pour résultat la formation d'*éthers composés :* si les oxacides sont polyatomiques, ils donnent aussi naissance à des *acides viniques*. La production de l'éther normal et de l'hydrogène bicarboné n'appartient qu'à quelques acides particuliers.

840. Les hydracides haloïdes, en agissant sur l'alcool, donnent naissance aux éthers haloïdes formés du principe électro-négatif de l'hydracide, et du carbure d'hydrogène de l'alcool $=R,C^nH^{n+1}$...R= à chlore ou à brome, etc., etc.

840 *bis*. D'après la théorie allemande, l'alcool est un hydrate d'oxyde d'éthyle, et l'éther est l'oxyde d'éthyle lui-même. La théorie française admet que l'alcool est un bihydrate d'hydrogène bicarboné, et que l'éther en est le monohydrate. Les unitaires voient dans l'alcool un corps binôme pouvant se modifier par double échange. L'éther normal ne serait que de l'alcool dont une molécule d'hydrogène aurait été remplacée par la molécule du carbure d'hydrogène C^4H^5, propre à l'acide vinique.

840 *ter*. On obtient l'*alcool du soufre ou le mercaptan* ($C^4H^6S^2$) en distillant une dissolution alcoolique d'hydrosulfate de sulfure de potassium, après l'avoir soumise à l'action de la vapeur d'éther chlorhydrique.

Le mercaptan est un liquide limpide et incolore, qui sent l'oignon. Sa densité est de 0,835 à 21° ; celle de sa vapeur est de 2,11. Il bout entre 61 et 63°, et s'enflamme facilement.

Il est attaqué avec énergie par les oxydes métalliques des dernières sections, et donne naissance à des *mercaptides* (C^4H^5,MS^2) qui correspondent aux éthylates. On lui suppose la même constitution que celle de l'alcool.

841. Les homologues de l'alcool sont les composés dont les fonctions chimiques ont une grande analogie avec celles de l'alcool, et qui ne diffèrent de ce corps, sous le rapport de la composition, que par $\pm$ *n*CH. Les isologues de l'alcool ont également les mêmes propriétés chimiques fondamentales ; mais leur composition diffère de celle de l'alcool par $\pm nCH^{-n}$.

842. Tous les homologues de l'alcool sont monoatomiques ; leurs formules représentent 4 volumes de vapeur, et leurs points d'ébullition sont équidistants.

843. Tous les corps rapprochés par des relations de provenance constituent les *séries hétérologues ;* ceux que rapprochent des relations de constitution forment des *séries homologues*.

844. En chimie on appelle *type* toute espèce choisie arbitrairement comme terme de comparaison entre espèces homologues de la même série. Si l'on réunit les séries de manière à en former seulement quelques groupes, il n'y aura plus que quelques types : c'est ainsi que les uni-

taires adoptent seulement quatre types : l'*eau*, l'*acide chlorhydrique*, l'*ammoniaque* et l'*hydrogène*.

845. Tout élément ou groupe d'éléments, faisant partie d'un composé et pouvant être transporté dans un autre composé, par voie de double décomposition, est un *radical*.

845 *bis*. L'*alcool méthylique* ($C^2H^4O^2$) est tiré de l'*esprit-de-bois* du commerce. Sa densité est de 0,798; celle de sa vapeur est de 1,12. Il bout à 66°, et brûle avec une flamme bleue. Il produit les mêmes réactions que l'alcool normal : en s'oxydant il passe à l'état d'*acide formique* ($C^2H^2O^4$). Il a été préparé par synthèse en oxydant le gaz des marais (C^2H^4).

845 *ter*. L'*alcool amylique* ou *huile de pommes de terre* ($C^{10}H^{12}O^2$) est contenu dans les eaux-de-vie de fécule et de grains. Il a l'aspect d'un liquide huileux incolore doué d'une odeur désagréable et d'une saveur âcre. Sa densité est de 0,818; celle de sa vapeur est de 3,117. Il bout à 132°. Il est lævogyre, mais il en existe d'inactif qui bout à une température moindre que l'actif.

845 *quater*. En distillant de l'huile de ricin avec un excès de potasse, on obtient l'*alcool caprylique* ($C^{16}H^{18}O^2$), qui est un liquide odorant d'une densité de 0,823 et bouillant à 180°. La densité de sa vapeur est égale à 4,50. Il brûle avec une belle flamme blanche, et il est un dissolvant par excellence des corps gras et des résines, notamment du *copal tendre*.

845 *quinquies*. On obtient l'*alcool benzoïque* ($C^{14}H^8O^2$) en faisant agir une dissolution alcoolique de potasse sur l'essence d'amandes amères ou sur du toluène monochloré. L'alcool benzoïque est un liquide très-réfringent qui bout à 204°.

845 *sexties*. On obtient l'*alcool allylique* ($C^6H^6O^2$) en traitant par l'ammoniaque l'*oxalate d'allyle* (C^6H^5O,C^2O^3). Il se forme, d'une part, de l'oxamide, et, d'autre part, de l'alcool allylique, liquide qui bout à 103°, et dont les métamorphoses sont en tout comparables à celles de l'alcool ordinaire.

LVIe LEÇON

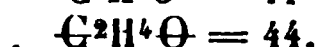
PRINCIPAUX DÉRIVÉS DE L'ALCOOL. — ALDÉHYDES. — ACÉTONES.

SOMMAIRE. — 846. Préparation de l'*aldéhyde :* (*a*) par le procédé de M. Liebig ; (*b*) par le procédé de M. Stædeler. — 847. Méthode générale de préparation des aldéhydes. — 848. Propriétés de l'aldéhyde. — 849. Aldéhyde considéré comme type : sa constitution. — PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ALDÉHYDE. — 849 *bis*. Propriétés de l'*aldéhyde butylique*. — 849 *ter*. Préparation et propriétés de l'*aldéhyde valérique* ou *valéral*. — 850. Préparation et propriétés de l'*aldéhyde œnanthylique* ou *œnanthol*. — 850 *bis*. Préparation et propriétés de l'*aldéhyde caprylique*. — PRINCIPAUX ISOLOGUES DE L'ALDÉHYDE. — 850 *ter*. Préparation et propriétés de l'*aldéhyde mucique* ou *furfurol*. — ACÉTONES. — 851. Les *acétones* sont des aldéhydes dont une molécule d'hydrogène est remplacée par une molécule hydrocarbonée. 851 *bis*. Loi des acétones. — 851 *ter*. Exemples explicatifs de la *loi des acétones*. — 852. Préparation et propriétés de l'*acétone normal*. — PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ACÉTONE. — 852 *bis*. Préparation et propriétés du *propione*. — 853. Préparation et propriétés du *butyrone*. — 854. Préparation et propriétés de l'*œnanthylone*. — 854 *bis*. *Loi de l'isomérie des acétones et des aldéhydes*. — PRINCIPAUX ISOLOGUES DE L'ACÉTONE. — 855. Préparation et propriétés du *benzone* ou *benzophénone*. — RÉSUMÉ.

ALDÉHYDE (ALDÉHYDE VINIQUE. — HYDRURE D'ACÉTYLE)[1].



$$C^4H^4O^2 = 44$$



$$\text{Ɵ}^2H^4\text{Ɵ} = 44.$$

L'aldéhyde a été entrevu par M. Dœbereiner, et obtenu, pour la première fois, à l'état pur, par M. Liebig en 1835.

846. **Préparation de l'aldéhyde.** — *a. Par le procédé de M. Liebig.* On obtient l'aldéhyde en distillant à une douce chaleur un mélange de 4 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool à 80° centésimaux et 6 parties de peroxyde de manganèse bien pulvérisé. La cornue doit être assez grande pour contenir le triple du mélange. On recueille le produit dans

[1] Jusqu'à ces derniers temps l'aldéhyde méthylique ($C^2H^2O^2$) n'avait pu être découvert, quoique son existence, au point de vue théorique, n'eût jamais été mise en doute. M. Hoffman vient de faire cette découverte. Il ne l'a pas isolé, il est vrai, mais il l'a constaté dans un de ses dérivés ($C^2H^2S^2$). Il se forme pendant la combustion lente de l'alcool méthylique, provoquée par une spirale de platine incandescente.

un récipient entouré de glace. Quand la masse contenue dans la cornue ne se boursoufle plus, on retire le liquide qui a passé, pour le rectifier à deux reprises sur du chlorure de calcium, sans oublier de recevoir le liquide qui distille dans un récipient refroidi par de la glace, ou encore mieux par un mélange réfrigérant. De cette manière on obtient un liquide qui n'est que de l'aldéhyde souillé d'un peu d'alcool, d'eau, d'éther acétique et d'éther formique. On le mélange ensuite avec de l'éther, et on le sature par du gaz ammoniac. Il se sépare bientôt des cristaux qu'on lave avec de l'éther, et qu'on obtient parfaitement purs après les avoir séchés à l'air. Ces cristaux sont une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque ($C^4H^4O^2,AzH^3$); ils portent le nom d'*aldéhyde-ammoniaque* ou d'*aldéhydate d'ammoniaque*.

En distillant au bain-marie un mélange de 2 parties d'aldéhyde-ammoniaque dissous dans 2 parties d'eau, et de 3 parties d'acide sulfurique étendu de 4 parties d'eau, et en recevant le produit dans un récipient entouré de glace, on a l'aldéhyde qui sera tout à fait pur dès qu'il aura été distillé sur du chlorure de calcium fondu, en ayant soin que la température du bain ne dépasse pas 25° à 30°.

b. Par le procédé de M. Stædeler. Les proportions des substances employées pour la préparation de l'aldéhyde, d'après ce procédé, sont : 100 p. d'alcool, 150 p. de bichromate de potasse en morceaux de la grosseur d'un pois, et 200 p. d'acide sulfurique qu'on étend avec le triple de son volume d'eau.

On commence par mélanger l'acide sulfurique et l'eau, et après refroidissement, on y ajoute l'alcool : le bichromate est introduit dans une cornue spacieuse, qu'on entoure d'un mélange de sel marin et de glace, et dans laquelle on verse peu à peu le liquide refroidi, lui aussi, au moyen d'un mélange réfrigérant. Une fois tout le liquide introduit, on enlève lentement le mélange réfrigérant : l'ébullition se produit alors spontanément, et dès qu'elle se ralentit, on la ranime en chauffant légèrement la cornue aussi longtemps qu'on sent une odeur d'aldéhyde lorsqu'on soulève l'entonnoir qui a servi à l'introduction de l'acide.

Lorsqu'il se sera réuni une certaine quantité de liquide dans le récipient, on chauffe celui-ci, pour qu'une nouvelle distillation s'opère à travers un serpentin, qui communiquera avec deux éprouvettes, entourées d'un mélange réfrigérant, et dont une seule contient de l'éther anhydre (*fig.* 222).

L'alcool, l'acétal, l'eau et la plus grande partie du liquide restent dans le récipient, tandis que l'aldéhyde se condense dans

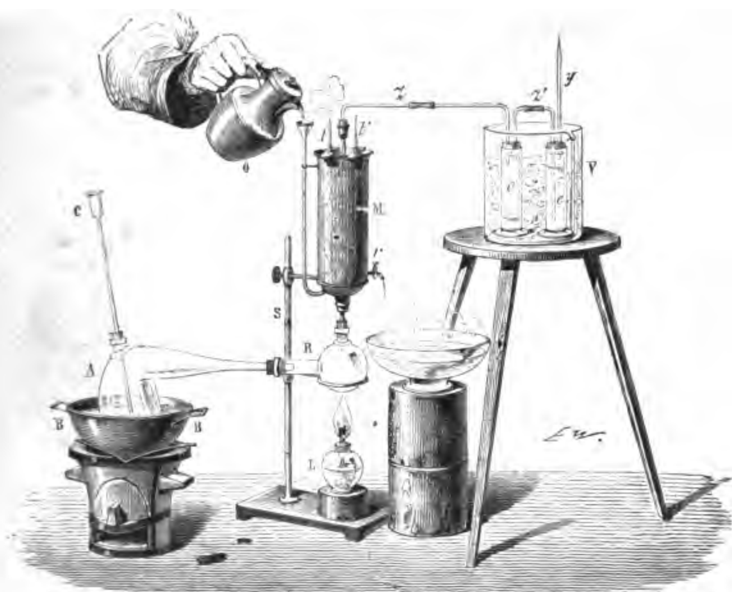


Fig. 222. — Appareil pour la préparation de l'aldéhyde par le procédé de M. Stædeler.

A cornue plongée dans le mélange réfrigérant de la bassine BB.
BB bassine contenant le mélange réfrigérant qui sera remplacé par l'eau chaude.
C entonnoir à longue tige destiné à l'introduction de l'acide dans la cornue.
R récipient soutenu par le support S et qui sera légèrement chauffé par la lampe à alcool L.
M serpentin plongé dans de l'eau dont la température doit être maintenue entre 50° et 60°.
t, *t'* thermomètres destinés à faire surveiller la température de l'eau où est placé le serpentin, température qui est entretenue tant par l'apport de l'eau chaude de la bouillotte *o* que par l'écoulement par le robinet *r*.
V vase contenant un mélange réfrigérant où sont plongées les deux éprouvettes *e*, *e'*.
e' éprouvette vide destinée à recueillir une partie de l'aldéhyde.
e éprouvette contenant de l'éther anhydre destiné à condenser la portion d'aldéhyde qui ne s'arrête pas dans l'éprouvette *e'*.
z tube de communication entre le serpentin et l'éprouvette *e'*.
z' tube de communication entre les deux éprouvettes.
y tube à extrémité ouverte et effilée.

la première éprouvette et dans l'éther de la seconde. Il ne reste

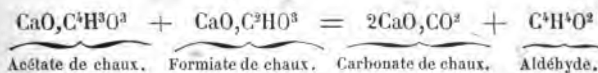
plus qu'à mélanger le contenu des deux éprouvettes et à le saturer de gaz ammoniac sec.

En opérant ainsi, on obtient environ 40 p. d'aldéhydate d'ammoniaque pour 100 p. d'alcool employé.

Avec deux cornues qu'on adapte alternativement au même récipient, il est facile de préparer en un jour assez d'aldéhyde pour recueillir le lendemain matin 500 grammes d'aldéhydate d'ammoniaque.

Par ce procédé on évite la perte considérable qu'on éprouve en opérant d'après la méthode de M. Liebig.

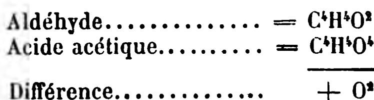
847. **Méthode générale de préparation des aldéhydes.** — Toutes les fois qu'on distille un mélange intime formé d'un équivalent de formiate de chaux sec et d'un équivalent d'un autre sel de chaux à acide organique, on obtient l'aldéhyde de cet acide. Voici la théorie de cette réaction déduite du cas particulier de la formation de l'aldéhyde normal :



M. Piria, à qui on doit cette découverte, et M. Limpricht sont parvenus à préparer par ce procédé un grand nombre d'aldéhydes.

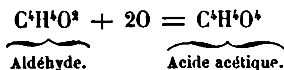
848. **Propriétés de l'aldéhyde.** — L'*aldéhyde* est un liquide incolore doué d'une odeur suffocante et caractéristique, et dont la densité, déterminée à 18°, est de 0,790 : il bout à 21°, brûle avec une flamme blanche, n'a aucune réaction, se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther : la densité de sa vapeur est de 1,532 : sa formule correspond à 4 volumes.

L'aldéhyde est caractérisé par trois réactions bien nettes et bien tranchées. Mis en contact avec une dissolution d'un bisulfite alcalin, il s'y combine et forme un composé cristallisé. (Bertagnini.) Exposé à l'air, il passe à l'état d'acide acétique. Il réduit très-promptement l'oxyde d'argent. Ces deux derniers effets se rattachent à la même cause ; c'est-à-dire à la grande affinité de l'aldéhyde pour l'oxygène. Il suffit de verser quelques gouttes d'aldéhyde dans un ballon un peu humide, pour que, à l'instant même, il se transforme en acide acétique. En comparant la composition de ces deux corps, on voit que la transformation de l'un dans l'autre, est un effet d'oxydation :



Aldéhyde..............	$= C^4H^4O^2$
Acide acétique..........	$= C^4H^4O^4$
Différence.............	$+ O^2$

Le phénomène peut donc être exprimé par cette équation :



$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + 2O = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}$$

Lorsqu'on chauffe légèrement une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal contenue dans un tube en verre, ou dans un petit ballon, et à laquelle on a ajouté un peu d'aldéhyde, on voit aussitôt les parois intérieures du récipient se recouvrir d'un enduit métallique miroitant du plus bel effet. Dans cette expérience, c'est à l'oxyde d'argent que l'aldéhyde emprunte l'oxygène nécessaire pour se convertir en acide acétique; l'argent devenu libre se dépose sur le verre en une couche très-mince et très-unie.

Les alcalis peuvent également servir à faire reconnaître l'aldéhyde. Si l'on chauffe un peu de cette substance, avec une dissolution alcaline, le mélange se colore, et bientôt on y voit paraître une matière résineuse brune (*résine d'aldéhyde*), douée d'une odeur savonneuse repoussante. C'est cette même odeur qui se manifeste, lorsqu'on fait bouillir, en présence de l'air, une dissolution alcoolique de potasse ou de soude.

L'aldéhyde est donc caractérisé par la rapidité de son passage à l'état d'acide acétique, et par la résine noire fétide qu'il engendre sous l'influence des alcalis : il se distingue en outre par la facilité avec laquelle il se combine avec l'ammoniaque et avec les bisulfites alcalins, en formant des composés cristallisés et parfaitement définis.

Si l'on met une solution aqueuse et étendue d'aldéhyde en contact avec de l'amalgame de sodium, et si l'on entretient le mélange dans un état légèrement acide, par des additions réitérées de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient une quantité notable d'alcool, qu'on séparera par la distillation : les premiers produits, saturés par du carbonate de potasse, mettent en liberté une couche liquide dans laquelle se trouve l'alcool.

(WURTZ.)

M. Friedel est parvenu, par ce même procédé, à opérer cette

transformation sur plusieurs aldéhydes, ayant pour formule générale $C^{2n}H^{2n}O^2$ et $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

L'aldéhyde, ainsi que tous ses congénères, a la propriété remarquable d'expulser des *amines* l'hydrogène typique qui est brûlé par l'oxygène des aldéhydes et remplacé par le résidu de ces derniers composés. De cette manière les aldéhydes offrent un moyen nouveau et commode pour déterminer le nombre des équivalents d'hydrogène typique dans les ammoniaques composées, et pour classer ainsi les alcaloïdes [1]. (H. SCHIFF.)

Les transformations moléculaires qu'éprouve l'aldéhyde ne sont pas moins dignes d'intérêt. Lorsque l'on conserve cette substance dans un tube hermétiquement fermé, à la température de 0°, elle se solidifie et cristallise : elle redevient liquide à 2°, mais son point d'ébullition s'est élevé à 94°, et la densité de sa vapeur est devenue trois fois plus forte : on dirait que trois de ses molécules primitives n'en font plus qu'une. Dans cet état, elle porte le nom d'*élaldéhyde* ($C^{12}H^{12}O^6$).

L'état de solidité peut devenir constant chez l'aldéhyde, lorsque, hermétiquement fermé dans un tube de verre, il reste, pendant très-longtemps, exposé à une température de 15° à 20°. Il prend alors la forme de prismes allongés, volatils à 120° sans se fondre. Modifié de cette sorte, il porte le nom de *métaldéhyde*.

M. Bauer a fait connaître une transformation moléculaire de l'aldéhyde, dont le produit peut être représenté par la formule $C^8H^8O^4$. Cette métamorphose a lieu à la suite de l'action du chlorure de zinc sur l'aldéhyde ordinaire. L'aldéhyde ainsi modifié est appelé *acre-aldéhyde* ; il bout à 110°, sa densité est 1,033, et celle de sa vapeur est 2,877.

Quand M. Liebig découvrit l'aldéhyde, il était loin de se douter que ce produit contribuerait à perfectionner les observations astronomiques, en servant d'agent chimique pour argenter les miroirs paraboliques en verre et leur donner ainsi une puissance de réflexion inconnue jusqu'ici.

849. **Aldéhyde considéré comme type ; sa constitution.** — Nous avons dit, dans la leçon précédente, que tous les termes de la série éthérologue de l'alcool sont considérés arbitrairement comme autant de types. Tous les produits des alcools qui correspondront à l'aldéhyde, en seront autant d'homologues ou d'isologues, selon la nature de leurs radicaux : ainsi,

[1] Voir Ammoniaques composées.

L'aldéhyde	butylique....	$C^8H^8O^2$	dérivé de l'alcool		butylique.....	$C^8H^{10}O^2$;
—	valérique....	$C^{10}H^{10}O^2$	—	—	valérique.....	$C^{10}H^{12}O^2$;
—	caproïque...	$C^{12}H^{12}O^2$	—	—	caproïque....	$C^{12}H^{14}O^2$;
—	œnanthylique.	$C^{14}H^{14}O^2$	—	—	œnanthylique.	$C^{14}H^{16}O^2$;
—	caprylique...	$C^{16}H^{16}O^2$, etc.	—	—	caprylique....	$C^{16}H^{18}O^2$, etc.

sont des homologues de l'aldéhyde normal ;

L'aldéhyde	benzoïque...	$C^{14}H^6O^2$	dérivé de l'alcool		benzoïque....	$C^{14}H^8O^2$;
—	cuminique...	$C^{20}H^{12}O^2$, etc.	—	—	cuminique...	$C^{20}H^{14}O^2$, etc.

en sont des isologues.

Ces aldéhydes, ainsi que ces alcools, jouissent des mêmes propriétés chimiques que l'aldéhyde et l'alcool ordinaires ; ils appartiennent évidemment à ces deux derniers types, malgré la différence de leurs groupes moléculaires ou, si l'on veut, de leurs radicaux.

La formule de l'aldéhyde dont nous nous sommes servi jusqu'à présent ne se rattache à aucune théorie ; elle exprime la composition de la substance, mais non sa constitution ; et on entend par constitution, l'arrangement qu'on attribue aux molécules constitutives des corps, afin d'expliquer et prévoir les métamorphoses de ces mêmes corps.

D'après l'école unitaire, l'aldéhyde appartenant au type hydrogène $\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)$, sa formule doit représenter la constitution d'un *hydrure*, et spécialement de l'*hydrure d'acétyle* $\left(\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right)$.

Nous adoptons cette formule avec la plus grande partie des chimistes, et nous allons, une fois pour toutes, donner un exemple de la commodité qu'elle offre pour l'intelligence des deux points les plus importants de l'histoire de l'aldéhyde : la *provenance* et l'*oxydation*.

PROVENANCE.

$$\left.\begin{matrix}\text{Alcool (type eau)........} = \left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} O^2 \\ \text{Oxygène..............} = \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} = \text{Aldéhyde (type hydrogène).}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2 = \text{Eau.}\end{matrix}\right.$$

OXYDATION.

$$\left.\begin{matrix}\text{Aldéhyde (type hydrogène).} = \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} \\ \text{Oxygène..............} = \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} O^2 = \text{Acide acétique (type eau).}$$

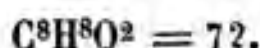
Sous une influence oxydante, l'alcool passe du type *eau* au type *hydrogène* : il est alors comme de l'eau à laquelle on aurait soustrait son oxygène, c'est-à-dire comme une double molécule d'hydrogène dont la moitié serait remplacée par le groupe ou radical $C^4H^3O^2$ (acétyle).

De même qu'en oxydant l'hydrogène on obtient de l'eau, de même, en oxydant l'aldéhyde, on obtient l'acide acétique qui, à son tour, appartient au type eau.

Désoxyde-t-on l'acide acétique, il redevient aldéhyde comme l'eau désoxydée redevient hydrogène. Comment ne pas reconnaître une similitude de fonctions fondamentales, entre l'aldéhyde et l'hydrogène, entre l'alcool, l'acide acétiqne et l'eau !

PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ALDÉHYDE

ALDÉHYDE BUTYLIQUE
(BUTYLALDÉHYDE. — HYDRURE DE BUTYLE. — BUTYLAL).



$C^8H^8O^2 = 72.$

849 *bis*. **Propriétés de l'aldéhyde butylique.** — L'aldéhyde butylique présente quelques variations dans ses caractères selon le procédé que l'on a suivi pour le préparer.

Obtenu par la distillation du butyrate de chaux (procédé de M. Chancel), c'est un liquide qui bout à 95°, dont l'odeur est très-pénétrante et dont la densité, déterminée à 22°, est de 0,821 : la densité de sa vapeur est 2,61 : sous l'action de l'oxygène, il passe rapidement à l'état d'acide butylique. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à l'aldéhyde butylique, puis de l'azotate d'argent jusqu'à disparition de la réaction alcaline, on obtient un beau miroir métallique en chauffant un peu le mélange. L'aldéhyde butylique forme avec les bisulfites alcalins un composé cristallin, mais il ne paraît pas se combiner avec l'ammoniaque.

Préparé par la distillation de la fibrine, de la caséine, de l'albumine ou de la gélatine (procédé de M. Guckelberger), l'aldéhyde butylique présente les mêmes caractères que celui que nous venons de décrire, à cela près que son point d'ébullition est compris entre 68° et 75°, et qu'il se combine avec l'ammoniaque gazeuse en produisant de beaux octaèdres aigus à base rhombe.

Inutile d'ajouter que la formule rationnelle de l'aldéhyde butylique est $\left.\begin{matrix}C^8H^7O^2\\H\end{matrix}\right\} = 4$ volumes de vapeur.

ALDÉHYDE VALÉRIQUE

(VALÉRALDÉHYDE. — HYDRURE DE VALÉRYLE. — VALÉRAL).



$C^{10}H^{10}O^2 = 86.$

849 *ter*. **Préparation et propriétés de l'aldéhyde valérique.** — Dans une cornue très-spacieuse et contenant une dissolution concentrée et chaude de 12 1/3 parties de bicarbonate de potasse, on introduit par petites portions un mélange formé de 11 parties d'huile de pommes de terre (alcool valérique, hydrate d'oxyde d'amyle) et de 16 1/3 parties d'acide sulfurique très-concentré, qu'on étendra de son volume d'eau. La chaleur qui se dégagera naturellement dans la masse liquide suffira pour déterminer la distillation de la plus grande partie de l'aldéhyde valérique impur (*fig.* 223). On décante la couche hui-

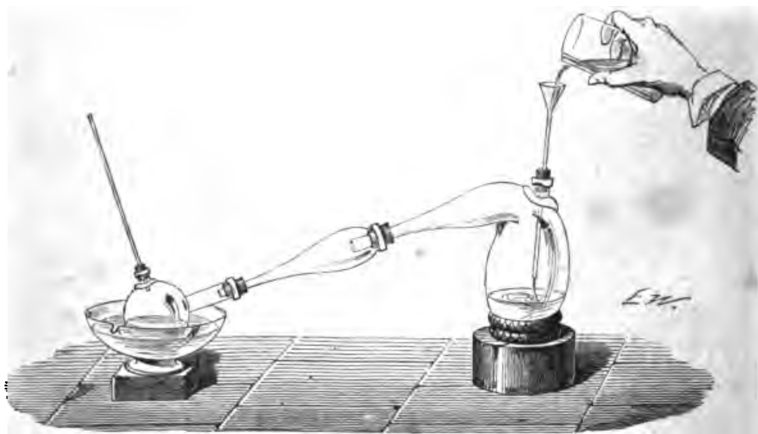


Fig. 223. — Préparation de l'aldéhyde valérique.

leuse condensée dans le récipient, et après l'avoir lavée avec de la potasse, on l'agite avec une solution concentrée de bisulfite de soude; il se produit des cristaux qu'on exprime et qu'on

fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Finalement, on distille ces cristaux avec une solution de carbonate de potasse et l'on dessèche sur du chlorure de calcium l'aldéhyde valérique mis en liberté.

L'aldéhyde valérique est un liquide qui bout à 110°; sa densité est de 0,820, et celle de sa vapeur est de 2,96. Il brûle avec une flamme éclairante, passe à l'état d'acide valérique sous l'influence des actions oxydantes; en un mot, il est doué de toutes les propriétés fondamentales des aldéhydes. Sa formule $\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\ H\end{matrix}$ correspond à 4 volumes de vapeur.

ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE (ŒNANTHOL. — HYDRURE D'ŒNANTHYLE.)


$C^{14}H^{14}O^{2} = 114.$

850. **Préparation et propriétés de l'aldéhyde œnanthylique.** — On obtient l'aldéhyde œnanthylique par la distillation sèche de l'huile de ricin. Les produits de la distillation sont agités avec une dissolution de carbonate de potasse et portés à l'ébullition : on enlève la liqueur huileuse qui vient surnager, et on la traite ensuite, à une douce chaleur, par une solution moyennement concentrée de bisulfite de soude : par le refroidissement, la solution dépose des cristaux qui, décomposés à chaud par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, mettent en liberté l'aldéhyde œnanthylique sous la forme d'un liquide incolore, ayant une densité de 0,8271 à + 17° et bouillant entre 155° et 158°. Cette substance a une odeur forte et une saveur d'abord sucrée, puis âcre et pénétrante ; elle s'acidifie avec une grande facilité en passant à l'état d'acide œnanthylique ($C^{14}H^{14}O^{4}$). Lorsque, après l'avoir mêlée avec un peu d'ammoniaque, on y ajoute du nitrate d'argent et qu'on chauffe, un miroir métallique apparaît aussitôt.

La densité de la vapeur de l'aldéhyde œnanthylique est 4,170.

ALDÉHYDE CAPRYLIQUE.


$C^{16}H^{16}O^{2} = 128.$

850 *bis*. **Préparation et propriétés de l'aldéhyde caprylique.** — Lorsqu'on distille lentement l'huile de ricin avec un

excès de potasse, de manière que la température ne dépasse pas 225 à 230°, on obtient un produit qui, agité vivement avec une solution concentrée de bisulfite de soude, donne naissance à une bouillie cristalline : cette bouillie, pressée dans un linge et puis décomposée par de l'eau chaude, met en liberté l'aldéhyde caprylique. Pour avoir ce composé à un grand état de pureté, on le fait entrer plusieurs fois et successivement en combinaison avec le bisulfite de soude.

L'aldéhyde caprylique est un liquide incolore, très-réfringent, d'une densité de 0,818 à + 19° ; son odeur rappelle celle du fruit de bananier ; il bout à 171° et brûle avec une flamme vive et claire ; sous l'influence du noir de platine, il passe rapidement à l'état d'acide caprylique ($C^{16}H^{16}O^{4}$), et il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en donnant un beau miroir métallique. (Bouis.)

PRINCIPAUX ISOLOGUES DE L'ALDÉHYDE.

L'aldéhyde normal aussi bien que ses homologues dérivent d'alcools dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n+2}O^{2}$. Les isologues de cette même famille dérivent d'alcools ayant des formules diverses, mais produisant toujours des aldéhydes d'après la même loi, qui peut être exprimée de la manière suivante :



Alcool — H^{2} = Aldéhyde.

En se reportant donc au tableau des isologues de l'alcool (845 *sexties*), on voit de suite que, de même qu'il y a quatre groupes de ces composés, il doit y avoir quatre groupes d'isologues de l'aldéhyde normal : en effet

1er GROUPE	Aldéhyde allylique (acroléine).	$C^{6}H^{4}O^{2}$	dérivé de l'alcool	= $C^{6}H^{6}O^{2}$
	— menthique.........	$C^{20}H^{18}O^{2}$	id.	= $C^{20}H^{20}O^{2}$?
2e GROUPE	— campholique.......	$C^{20}H^{16}O^{2}$	id.	= $C^{20}H^{18}O^{2}$
3e GROUPE	— benzoïque	$C^{14}H^{6}O^{2}$	id.	= $C^{14}H^{8}O^{2}$
	— cuminique	$C^{20}H^{12}O^{2}$	id.	= $C^{20}H^{14}O^{2}$
4e GROUPE	— cinnamique........	$C^{18}H^{8}O^{2}$	id.	= $C^{18}H^{10}O^{2}$
	— cholestérique.......	$C^{52}H^{42}O^{2}$	id.	= $C^{52}H^{44}O^{2}$

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que de même qu'il existe des alcools dont les aldéhydes sont encore à découvrir, de même il existe des aldéhydes dont les alcools sont encore inconnus. On doit donc considérer ces tableaux comme des sortes

de casiers où se trouvent désignées d'avance les places que devront occuper les nouveaux corps qu'on trouvera par la suite.

Parmi les aldéhydes dont les alcools ne sont pas encore connus on peut citer

L'aldéhyde	salycylique.......	$= C^{14}H^{6}O^{4}$
—	anisique.........	$= C^{16}H^{8}O^{4}$
—	mucique.........	$= C^{10}H^{4}O^{4}$ (furfurol).

Il est à remarquer que le plus grand nombre des isologues de l'aldéhyde normal proviennent de produits naturels appartenant à la famille des essences, ainsi :

L'aldéhyde	benzoïque	provient de l'essence	d'amandes amères.
—	salycylique	—	de spiræa ulmaria.
—	anisique	—	d'anis.
—	cinnamique	—	de cannelle.
—	cuminique	—	de cumin.

Cette circonstance nous dispense d'en parler dans ce moment d'une manière spéciale, leur étude nous paraissant plus opportune lorsque nous nous occuperons particulièrement des essences. Aussi nous bornerons-nous à l'examen de l'*aldéhyde mucique*, ou *furfurol*, corps remarquable tant par son mode de préparation que par l'ensemble de ses caractères.

ALDÉHYDE MUCIQUE OU FURFUROL.


$C^{10}H^{4}O^{4} = 96.$

850 *ter*. **Préparation et propriétés de l'aldéhyde mucique, ou furfurol.** — Le *furfurol* (du latin *furfur*, son, et *oleum*, huile) a été observé pour la première fois par Doebereiner, en préparant de l'acide formique. Il se forme toutes les fois que l'on distille, avec de l'acide sulfurique étendu, du son, de la farine de blé ou d'avoine, du tourteau de graine de lin, de la sciure de bois, de la gomme, etc., etc.

Pour le préparer, on mélange intimement dans un alambic en cuivre 6 kil. de son, 5 kil. d'acide sulfurique, et 12 litres d'eau ; on chauffe ce mélange jusqu'à ce qu'il soit devenu fluide, puis, après avoir luté le récipient à l'alambic, on commence la distillation. Dès qu'il se dégage du gaz sulfureux, on verse sur la masse 3 litres d'eau, et l'on continue de distiller jusqu'à ce que ce gaz se développe en abondance. On remet

dans l'alambic le produit distillé; on chauffe jusqu'à ce que la moitié en ait passé, on neutralise le produit distillé par de l'hydrate de chaux, et l'on distille encore une fois. Il passe alors une huile jaune et pesante, dont on obtient une nouvelle portion par la rectification du liquide aqueux distillé en même temps. On la dessèche sur du chlorure de calcium, et on la rectifie une dernière fois.

Le furfurol a l'aspect d'une huile incolore au moment de sa préparation, mais qui se colore promptement au contact de l'air. Son odeur rappelle celle des essences de cannelle et d'amandes amères. Sa densité à 15° est de 1,168. Son point d'ébullition est à 162°,5.

Les bisulfites alcalins forment avec ce produit des combinaisons cristallisées comme avec les autres aldéhydes. Abandonné, pendant quelques heures, dans un flacon avec de l'ammoniaque liquide, le furfurol se transforme en une substance cristallisée, la *furfuramide*, qui, bouillie avec une dissolution étendue de potasse, se métamorphose en une substance isomère très-bien cristallisée, la *furfurine*, douée de tous les caractères d'une base organique. La composition de ces deux dérivés est la même et peut être représentée par la formule



$$C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}.$$

qui correspond à 3 molécules de furfurol, plus 2 molécules d'ammoniaque, moins 6 molécules d'eau.

Le furfurol bouilli avec de l'oxyde d'argent, produit du pyromucate d'argent. Cette réaction le rattache au groupe mucique; c'est pourquoi on a appelé le furfurol *aldéhyde mucique*.

ACÉTONES.

En 1754, le marquis de Courtenvaux, en distillant du verdet, entrevit une substance qui, cinquante ans plus tard, fut appelée *éther pyroacétique* par les frères Derosne, et *esprit pyroacétique* par Chenevix : aujourd'hui on l'appelle *acétone*, et on la considère comme étant le type de la *famille des acétones*. Avant d'en décrire la préparation et les propriétés, nous expliquerons comment cette famille se rattache à celle des aldéhydes. Parler de l'une, c'est compléter l'histoire de l'autre.

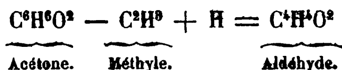
831. **Les acétones sont des aldéhydes dont une molé-**

cule d'hydrogène est remplacée par une molécule hydrocarbonée. — Quand on distille un acétate ou un sel homologue, on obtient, entre autres produits, une substance neutre qui renferme plus de carbone que l'acide du sel d'où elle dérive, bien qu'il se soit dégagé de l'acide carbonique pendant la distillation. Cela s'explique en admettant que deux molécules de sel prennent part à la réaction; en effet, pour le cas particulier de la distillation de l'acétate de chaux, on a



$$\underbrace{2CaO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de chaux.}} = \underbrace{2CaO,CO^2}_{\text{Carbonate de chaux.}} + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Produit neutre, dit acétone.}}$$

Mais ce produit neutre se combine, à l'instar des aldéhydes, avec les bisulfites alcalins, et lorsqu'on le chauffe pendant dix heures avec de l'acide chlorhydrique dans un tube scellé à la lampe, il donne naissance à de l'éther méthyl-chlorhydrique, ou chlorure de méthyle, et à de l'aldéhyde. (FRIEDEL.) Or, en retranchant de l'acétone les éléments du méthyle C^2H^3, et en y ajoutant une molécule d'hydrogène, on a précisément de l'aldéhyde.



$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}} - \underbrace{C^2H^3}_{\text{Méthyle.}} + H = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

D'où la conséquence : 1° que le chlore de l'acide chlorhydrique a emprunté du méthyle à l'acétone, en échange d'une molécule d'hydrogène :



$$C^6H^6O^2 + HCl = \underbrace{C^2H^3,Cl}_{\text{Chlorure de méthyle.}} + C^4H^4O^2$$

2° Que la constitution de l'acétone peut être représentée de la manière suivante :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$$

c'est-à-dire de l'aldéhyde, ou, si l'on veut, de l'hydrure d'acétyle, dont l'hydrogène radical a été remplacé par du méthyle.

Si cette interprétation est exacte, il faut pouvoir remplacer le méthyle par tout autre radical, en distillant un acétate avec un autre sel qui fournira ce radical. Cette prévision de la

théorie étant devenue une réalité, par suite de la découverte des acétones mixtes, on ne peut plus douter que la constitution des acétones ne soit la même que celle des aldéhydes. M. Williamson, en distillant un équivalent d'acétate de chaux et un équivalent de valérate de la même base, a obtenu une substance neutre à composition définie, ayant toutes les propriétés fondamentales des acétones, et qui ne diffère de l'acétone normal que par C^8H^9, au lieu de C^2H^3.

Sa formule empirique $C^{12}H^{12}O^2$ peut devenir



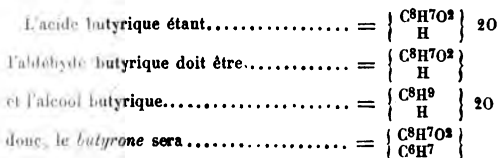
$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\} \text{aussi bien que} \left\{\begin{matrix} C^{10}H^9O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right.$$

mais toujours est-il qu'il s'agit d'une association d'un radical oxygéné et d'un hydrocarbure, association homologue de l'aldéhyde, qui est composé d'un radical oxygéné et d'hydrogène.

Depuis la découverte de M. Williamson, le nombre des acétones mixtes s'est accru considérablement, grâce aux recherches de différents chimistes.

851 *bis*. **Loi des acétones.** — Qu'il s'agisse d'acétones normaux ou d'acétones mixtes, toujours est-il que la molécule hydrocarbonée, qui remplace la molécule d'hydrogène dans un aldéhyde, peut être considérée comme un radical alcoolique moins C^2H^2 : *c'est ce qui constitue la loi des acétones.*

851 *ter*. **Exemples explicatifs de la loi des acétones.** — *a. Soit à trouver la composition d'un acétone normal, le butyrone.*



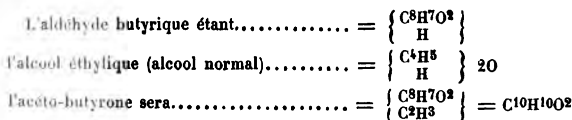
L'acide butyrique étant.................. $= \left\{\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O$

l'aldéhyde butyrique doit être.............. $= \left\{\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$

et l'alcool butyrique........................ $= \left\{\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}\right\} 2O$

donc, le *butyrone* sera..................... $= \left\{\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\}$

b. Soit à trouver la composition d'un acétone mixte, l'acéto-butyrone.

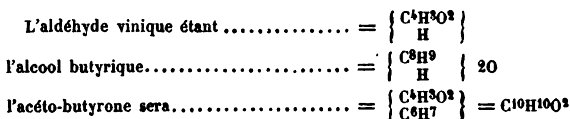


L'aldéhyde butyrique étant.............. $= \left\{\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$

l'alcool éthylique (alcool normal).......... $= \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} 2O$

l'acéto-butyrone sera...................... $= \left\{\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} = C^{10}H^{10}O^2$

ou bien encore en renversant le raisonnement :



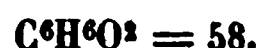
L'aldéhyde vinique étant .... $= \left\{ \begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix} \right\}$

l'alcool butyrique .... $= \left\{ \begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix} \right\} 2O$

l'acéto-butyrone sera .... $= \left\{ \begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^6H^7 \end{matrix} \right\} = C^{10}H^{10}O^2$

Pour opter entre ces deux formules, il faudrait savoir si l'acéto-butyrone engendre de l'aldéhyde vinique ou de l'aldéhyde butyrique.

ACÉTONE NORMAL.



$C^6H^6O^2 = 58.$

852. **Préparation et propriétés de l'acétone normal.** — On fait un mélange intime de quatre parties d'acétate de plomb et d'une partie de chaux, qu'on introduit rapidement dans une bouteille à mercure, pour le distiller ensuite, en ayant soin de diriger les vapeurs dans un serpentin refroidi (*fig.* 224).

On agite la liqueur distillée avec du chlorure de calcium, et on la rectifie au bain-marie ; on abandonne ensuite le liquide, pendant quelques jours, avec de la chaux concassée, et l'on rectifie de nouveau. Deux kilogrammes d'acétate de plomb donnent au moins 150 grammes d'acétone.

L'acétone est un liquide d'une odeur agréable qui rappelle celle de l'éther acétique ; sa densité à 18° est de 0,7921 ; il bout à 56°, et brûle avec une flamme blanche non fuligineuse.

En contact avec l'air et avec les alcalis caustiques, l'acétone se résinifie promptement à l'instar des aldéhydes ; si l'on fait passer sa vapeur sur de l'hydrate de potasse, on remarque un dégagement d'hydrogène, et il se forme de l'acétate et du formiate de potasse, si tant est que la température ne soit pas assez élevée pour décomposer ces deux sels.

Quand on agite un mélange d'une solution concentrée de bisulfite de soude et d'acétone, la température s'élève, et par le refroidissement, il se dépose une combinaison cristalline. (LIMPRICHT.) Les aldéhydes se comportent de la même manière.

PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ACÉTONE

PROPIONE.



$$C^{10}H^{10}O^{2} = 86.$$

852 *bis*. **Préparation et propriétés du propione.** — On obtient le propione en soumettant le propionate de baryte à la

Fig. 224. — Appareil pour la préparation de l'acétone normal.

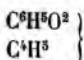
distillation sèche ; on rectifie le produit distillé, après l'avoir laissé en contact avec du chlorure de calcium, en soumettant à

une nouvelle rectification les dernières portions de la distillation, et en conservant seulement le produit qui bout à 100° ; on aura ainsi le propione pur, sous la forme d'un liquide incolore ou légèrement ambré, moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et brûlant avec une flamme bleu pâle.

Le propione traité par l'acide azotique donne naissance à de l'acide propionique $C^6H^6O^4$.

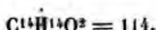
Mis en contact avec les bisulfites alcalins, il s'y combine en formant un corps cristallisé en paillettes nacrées.

Le propione est de l'aldéhyde propionique dont l'hydrogène radical est remplacé par le groupe moléculaire C^4H^5 ou éthyle



$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5O^2 \\ C^4H^5 \end{array}\right\}$$

BUTYRONE.

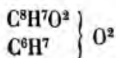


$$C^{14}H^{14}O^2 = 114.$$

853. **Préparation et propriétés du butyrone.** — Quand on distille 100 p. de butyrate de chaux sec, on obtient 42 à 43 p. de butyrone brut, qu'on rectifie plusieurs fois jusqu'à ce que son point d'ébullition soit devenu constant à 144°.

Le butyrone est un liquide incolore et limpide, dont la densité est 0,83 ; son odeur est pénétrante, il brûle avec une flamme lumineuse, et il est presque insoluble dans l'eau, tandis qu'il se dissout en toutes proportions dans l'alcool.

Le butyrone s'enflamme immédiatement au contact de l'acide chromique ; chauffé avec son volume d'acide azotique ordinaire, il donne lieu à une réaction des plus vives, dont les principaux produits sont l'acide *nitro-propionique*, et un liquide volatil bouillant à 125° environ, qui paraît être un éther composé, le *butyrate de trityle*.



$$\left.\begin{array}{l} C^8H^7O^2 \\ C^6H^7 \end{array}\right\} O^2$$

Cette hypothèse serait fondée, si l'on obtenait le même corps en éthérifiant l'alcool propionique $C^6H^8O^2$ par l'acide butyrique $C^8H^8O^4$.

La constitution moléculaire du butyrone est la même que celle du propione et de l'acétone : le butyrone est donc de l'aldéhyde butyrique dont l'hydrogène radical est remplacé par le groupe hydrocarboné C^6H^7 (trityle).



$$\left.\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\}$$

ŒNANTHYLONE.



$$C^{26}H^{26}O^2 = 198.$$

854. **Préparation et propriétés de l'œnanthylone.** — On prépare l'œnanthylone en distillant de l'œnanthylate de chaux. Le liquide obtenu est purifié par la distillation fractionnée. On recueille à part le produit qui passe au-dessus de 145°. C'est un liquide qui se solidifie dans le récipient, et qu'on achève de purifier en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool et en le distillant de nouveau.

L'œnanthylone cristallise en larges lames incolores, fusibles à 30°. Il bout à 264°, sa densité à 30° est de 0,825.

(VON USLAR et SEEKAMP.)

Sa constitution étant la même que celle des acétones précédents, elle sera représentée par la formule :



$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{13}O^2 \\ C^{12}H^{13} \end{matrix}\right\}$$

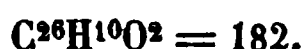
C'est l'aldéhyde œnanthylique $\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{13}O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$ dont l'hydrogène radical est remplacé par le radical $C^{12}H^{13}$ (caproïle).

854 *bis*. **Loi de l'isomérie des acétones et des aldéhydes.** — Tous les acétones se rattachant au type C^nH^{n+1}, sont isomères des aldéhydes du même type, qui renferment le même nombre de molécules de carbone. Le tableau suivant rend évidente cette loi :

ACÉTONES DU TYPE $C^nH^n + 1$.			ALDÉHYDES DU TYPE $C^nH^n + 1$.	
Acétone normal	$= C^6H^6O^2$	....	$C^6H^6O^2 =$	Aldéhyde propionique.
Propione......	$= C^{10}H^{10}O^2$	....	$C^{10}H^{10}O^2 =$	— valérique.
Butyrone......	$= C^{14}H^{14}O^2$	....	$C^{14}H^{14}O^2 =$	— œnanthylique.
Valérone......	$= C^{18}H^{18}O^2$	....	$C^{18}H^{18}O^2 =$	— pélargonique.
Etc.	etc.		etc.	etc.

PRINCIPAUX ISOLOGUES DE L'ACÉTONE

BENZONE (BENZOPHÉNONE).



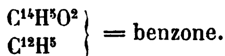
$C^{26}H^{10}O^{2} = 182.$

855. Préparation et propriétés du benzone. — M. Chancel a découvert le véritable benzone, auquel il a donné le nom de *benzophénone*, en distillant du benzoate de chaux bien sec, mêlé avec le dixième de son poids de chaux vive. Cette distillation s'opère avec facilité dans une bouteille à mercure munie d'un canon de fusil recourbé et qui s'engage dans le col d'un matras tubulé, plongé dans l'eau froide. Le produit est soumis à une nouvelle distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre : lorsque cet instrument marquera 315°, on changera le récipient pour y recueillir le benzophénone qui distillera entre cette température et 325°, et qui ne tardera pas à cristalliser.

On le purifie en le faisant cristalliser successivement dans un mélange d'alcool et d'éther; il se présente alors sous la forme de magnifiques cristaux incolores très-limpides, souvent très-volumineux et appartenant au système rhombique.

Le benzone ou benzophénone fond à 46° et bout à 315° sans s'altérer. Il possède une odeur éthérée agréable. A froid, il résiste à l'action des acides sulfurique et azotique.

Sa composition rentre dans la loi de composition de tous les acétones, savoir : que l'hydrogène radical de l'aldéhyde benzoïque est remplacé par le radical de l'alcool de ce même aldéhyde moins C^2H^2.



$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} = \text{benzone.}$$

RÉSUMÉ.

846 et **847**. On obtient l'*aldéhyde* ($C^4H^4O^2$), en soumettant à la distillation, soit un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potasse, soit un mélange équiatomique d'acétate et de formiate de chaux. Ce dernier procédé peut être suivi pour préparer tous les aldéhydes congénères de l'aldéhyde normal, en remplaçant l'acétate par le sel organique dont l'acide correspond à l'aldéhyde qu'on cherche.

848. L'aldéhyde est caractérisé par trois propriétés fondamentales : 1° il se combine aux bisulfites alcalins en donnant naissance à un composé cristallisé; 2° il passe à l'état d'acide acétique en absorbant directement l'oxygène de l'air; 3° il réduit avec une extrême facilité l'oxyde d'argent en donnant lieu à un miroir métallique. En outre, l'aldéhyde noircit et se résinifie par son contact avec les alcalis caustiques en répandant une odeur nauséabonde. L'aldéhyde ne peut être conservé longtemps, car, même enfermé dans des tubes scellés à la lampe, il se modifie moléculairement et passe à l'état d'*élaldéhyde* ou de *métaldéhyde* ($C^{12}H^{12}O^6$).

849. L'aldéhyde vinique est considéré comme étant le type de tous les aldéhydes engendrés par les alcools homologues ou isologues de l'alcool ordinaire, ou alcool vinique. Il appartient au type fondamental *hydrogène*, et c'est pourquoi on le considère comme un *hydrure d'acétyle* $= \left\{ \begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix} \right\} = C^4H^4O^2$, de même que tous les autres aldéhydes sont des hydrures d'un radical alcoolique oxydé.

849 *bis.* On prépare l'*aldéhyde butylique* $\left(C^8H^8O^2 \text{ ou } \begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ H \end{matrix} \right)$ en distillant, soit du butyrate de chaux, soit un albuminoïde (fibrine, caséine etc., etc.). Obtenu par le premier procédé, l'aldéhyde butylique bout à 95° et ne se combine pas avec l'ammoniaque; obtenu par le second, il bout entre 68° et 75°, et il se combine avec l'ammoniaque en produisant de beaux octaèdres aigus à base rhombe.

849 *ter.* En versant sur une dissolution de bichromate de potasse saturée et chaude un mélange d'acide sulfurique et d'huile de pommes de terre, il distille l'*aldéhyde valérique* ($C^{10}H^{10}O^2$) ou *hydrure de valéryle* $\left(\begin{matrix} C^{10}H^9O^2 \\ H \end{matrix} \right)$. C'est un liquide qui bout à 110°.

850. Quand on distille de l'huile de ricin, on obtient un produit liquide qui renferme beaucoup d'*aldéhyde œnanthylique* ($C^{14}H^{14}O^2$) ou *hydrure d'œnanthyle* $\left(\begin{matrix} C^{14}H^{13}O^2 \\ H \end{matrix} \right)$, dont le point d'ébullition est entre 155 et 158°.

850 *bis.* On obtient l'*aldéhyde caprylique* ($C^{16}H^{16}O^2$) ou *hydrure de capryle* $\left(\begin{matrix} C^{16}H^{15}O^2 \\ H \end{matrix} \right)$ en distillant l'huile de ricin avec un excès de potasse. Cet aldéhyde bout à 171° et brûle avec une flamme claire et vive

850 *ter.* Presque tous les *isologues* de l'aldéhyde sont des essences naturelles. Le *furfurol* ou *aldéhyde mucique* ($C^{10}H^4O^4$) est préparé en distillant du son de farine avec de l'acide sulfurique étendu; le composé se combine avec les bisulfites alcalins, et donne un produit cristallisé. Par l'action de l'ammoniaque il donne la *furfuramide;* celle-ci, sous l'action de la potasse, se métamorphose en *furfurine,* véritable base organique. Ces deux dernières ont la même composition ($C^{30}H^{12}Az^2O^6$). Le furfurol, produisant de l'acide pyromucique par l'action oxydante de l'oxyde d'argent, est considéré comme un corps se rattachant à la série mucique.

851 à **851** *ter.* Les *acétones* sont des aldéhydes dont l'hydrogène radical est remplacé par un radical alcoolique moins C^2H^2.

852. Si l'on distille un mélange de chaux vive et d'acétate de plomb sec, on obtient l'*acétone normal* $\left(C^6H^6O^2 \text{ ou } \frac{C^4H^3O^2}{C^2H^3}\right)$, type des *acétones*. C'est un liquide qui bout à 56°, et qui brûle avec une flamme blanche ; il se combine avec les bisulfites alcalins, et il se résinifie, en se colorant, sous l'action simultanée de l'air et des alcalis.

852 *bis*. Le *propione* $\left(C^{10}H^{10}O^2 \text{ ou } \frac{C^6H^5O^2}{C^4H^5}\right)$ est le produit de la distillation sèche du propionate de baryte. Il bout à 100°.

853. Le *butyrone* $\left(C^{14}H^{14}O^2 \text{ ou } \frac{C^8H^7O^2}{C^6H^7}\right)$ provient de la distillation du butyrate de chaux. A l'état pur, il bout à 144°, brûle avec une flamme très-vive, et s'enflamme spontanément dès qu'il est mis en contact avec de l'acide chromique.

854. On prépare l'*œnanthylone* $\left(C^{26}H^{26}O^2 \text{ ou } \frac{C^{14}H^{13}O^2}{C^{12}H^{13}}\right)$ en distillant de l'œnanthylate de chaux. L'œnanthylone est un corps cristallisé qui fond à 30°, et qui bout à 264°.

854 *bis*. Tous les acétones, se rattachant au type C^nH^{n+1}, sont isomères des aldéhydes du même type, qui renferment le même nombre de molécules de carbone.

855. En chauffant un mélange de chaux et de benzoate de chaux, et en ne recueillant que le produit qui distille entre 315° et 325°, on obtient le *benzone* ou *benzophénone* $\left(C^{26}H^{10}O^2 \text{ ou } \frac{C^{14}H^5O^2}{C^{12}H^5}\right)$ isologue de l'acétone.

Le benzone est un beau produit cristallisé fusible à 46°, et bouillant à 315°.

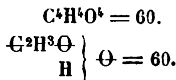
LVIIe LEÇON

ACIDE ACÉTIQUE ET SES PRINCIPAUX HOMOLOGUES

SOMMAIRE. — 856. Préparation industrielle de l'*acide acétique ordinaire* ou *vinaigre*: (*a*) par la méthode d'Orléans ou du vin ; (*b*) par la méthode allemande ou de l'alcool; (*c*) par le procédé de M. Pasteur; (*d*) par la distillation du bois.— 857. Augmentation frauduleuse de l'acidité du vinaigre. — 858. Préparation de l'acide acétique chimiquement pur. — 859. Propriétés de l'acide acétique. — 860. Action du chlore sur l'acide acétique. *Théorie des substitutions.* — PRINCIPAUX ACÉTATES. — 861. Préparation et propriétés de l'*acétate neutre de plomb*. — 862. Préparation et propriétés de l'*acétate tribasique de plomb* et de l'*extrait de saturne*. — 863. Préparation et propriétés de l'*acétate neutre de cuivre* ou *verdet*. — 864. Préparation et propriétés de l'*acétate bibasique de cuivre* ou *vert de gris*. — 865. Usages, préparation et propriétés de l'*acétate d'alumine*. — 866. Préparation et propriétés de l'*acétate de baryte*. — 867. Préparation et propriétés de l'*acétate d'ammoniaque*. — 868. Préparation et propriétés de l'*acétate de soude*. — 869. Préparation et propriétés de l'*acétate de potasse*. — PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ACIDE ACÉTIQUE. — 870. Préparation de l'*acide formique* : (*a*) par l'oxydation de substances sucrées ou amylacées; (*b*) par la glycérine et l'acide oxalique. —870 *bis*. Préparation industrielle de l'acide formique concentré et monohydraté. — 871. Propriétés de l'acide formique. — 872. Synthèse de l'acide formique. — 873. Caractères principaux des formiates. — 874. Préparation et propriétés de l'*acide propionique*. — 875. Propriétés générales des propionates. — 876. Préparation et propriétés de l'*acide butyrique*. — 877. Propriétés générales des butyrates. — 878. Préparation et propriétés de l'*acide valérique*. — 879. Propriétés générales des valérates. — 880. Généralités sur les homologues de l'acide acétique. — RÉSUMÉ.

ACIDE ACÉTIQUE.

$$C^4H^4O^4 = 60.$$



$$\left.\begin{matrix} \mathit{C}^2H^3\mathit{O} \\ H \end{matrix}\right\} \mathit{O} = 60.$$

L'étude de certains acides se rattache essentiellement à l'histoire des alcools, d'où ils dérivent par oxydation (837 *bis*). De même que l'esprit ne pourrait séparer les aldéhydes de leurs alcools, de même il ne pourrait séparer les aldéhydes des acides qu'ils engendrent en s'oxydant : la solidarité entre les alcools, les aldéhydes et les acides correspondants est trop évidente pour qu'il soit nécessaire de la démontrer. C'est pourquoi nous faisons suivre l'étude de l'aldéhyde vinique par celle de l'acide acétique, substance connue, depuis un temps immémorial, sous le

nom de *vinaigre*, et dont la découverte à l'état pur, due à Lowitz, ne date que de la fin du siècle dernier.

856. **Préparation industrielle de l'acide acétique ordinaire ou vinaigre.** — *a. Par la méthode d'Orléans, ou du vin.* Tous les liquides alcooliques peuvent donner du vinaigre. En Angleterre et en Allemagne, on le prépare au moyen du moût de malt; en France, au moyen du vin, ou bien encore, mais en moindre quantité, avec des mélasses ou des sirops de fécule, les uns et les autres préalablement fermentés.

Dans un cellier où la température sera de 30° à 35°, on dispose sur trois rangées un certain nombre de futailles ordinaires à vin, dont les deux fonds portent aux deux tiers de leur diamètre un large trou de bonde. Chaque futaille est remplie, jusqu'au tiers de sa capacité, avec du vinaigre auquel on ajoute 10 litres de vin : après huit jours, on ajoute encore 10 litres, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la somme du vin ajouté soit égale à 40 litres. Huit jours après la dernière addition, l'acétification étant achevée, on retire 40 litres de vinaigre, puis on recommence.

L'acétification n'a pas toujours une marche régulière. Elle est lente pour les vins récents qui retiennent encore de la matière sucrée. Les vins vieux peu alcooliques s'acétifient plus rapidement, mais ils donnent des vinaigres faibles : lorsqu'ils sont très-alcooliques, il faut les étendre d'eau, autrement leur acétification serait très-lente.

Ce procédé est très-long, car en somme chaque fût ne peut donner que 40 litres de vinaigre en trente-deux jours.

Le procédé dont nous venons de parler présente un inconvénient que nous craindrions de ne pas faire comprendre si nous ne nous servions des paroles textuelles de M. Pasteur, qui l'a découvert et parfaitement décrit.

« Il est utile, dit-il, que j'entre dans quelques détails sur un « inconvénient très-singulier du procédé d'Orléans, qui a été « tout à fait inaperçu jusqu'à présent. Cet inconvénient est dû, « comme je vais l'expliquer, à la présence bien connue, dans les « tonneaux de fabrication, des anguillules du vinaigre.

« Tous les tonneaux, sans exception, dans le système de fabri- « cation d'Orléans, en sont remplis, et, comme on ne les enlève « jamais que partiellement, leur nombre est quelquefois prodi- « gieux. Or, ces animaux ont besoin d'air pour vivre, d'autre « part mes expériences établissent que l'acétification ne se pro- « duit qu'à la surface du liquide, dans un voile mince de *myco-*

« *derma aceti*, qui se renouvelle sans cesse. Supposons ce voile « bien formé, en travail d'acétification active, tout l'oxygène qui « arrive à la surface du liquide est mis en œuvre par la plante « qui n'en laisse pas du tout aux anguillules; celles-ci alors se « sentent privées de la possibilité de respirer, et guidées par « un de ces instincts merveilleux dont tous les animaux nous « offrent à des degrés divers de si curieux exemples, se réfugient « sur les parois du tonneau, où elles viennent former une couche « humide, blanche, épaisse de plus d'un millimètre, haute de « plusieurs centimètres, tout animée et grouillante. Là seule- « ment ces petits êtres peuvent respirer. Mais on comprend bien « que ces anguillules ne cèdent pas facilement la place au my- « coderme; j'ai maintes fois assisté à la lutte qui s'établit entre « elles et la plante. A mesure que celle-ci, suivant les lois de son « développement, s'étale peu à peu à la surface, les anguillules « venues au-dessous d'elle et souvent par paquets, s'efforcent de « la faire tomber dans le liquide sous la forme de lambeaux « chiffonnés. Dans cet état elle ne peut plus nuire, car j'ai mon- « tré que, une fois que la plante est submergée, son action est « nulle ou insensible. Je ne doute pas que presque toutes les « maladies des tonneaux dans le procédé d'Orléans ne soient « causées par les anguillules et que ce ne soient elles qui ralen- « tissent et souvent arrêtent l'acétification. »



Fig. 225. — Appareil pour la fabrication du vinaigre par la méthode allemande.

b. Par la méthode allemande, ou de l'alcool. Le procédé suivant, que l'on doit à Wagemann et Schutzenbach, est remar-

quable par sa rapidité : trois jours suffisent pour avoir de grandes quantités de vinaigre.

L'appareil inventé par ces chimistes (*fig.* 225) est un tonneau, posé debout, ayant 2 mètres de hauteur et 1 mètre de diamètre ; son fond supérieur est remplacé par un couvercle C qui ferme aussi hermétiquement que possible et porte deux tubes *t*, *d*; à 15 ou 20 centimètres du couvercle se trouve un fond *ii* percé d'un grand nombre de trous de quelques millimètres de diamètre, et supporté par un cercle cloué sur le pourtour et à l'intérieur du tonneau. A chacun des trous du fond artificiel est adapté un brin de ficelle de 15 centimètres de longueur qui bouche en partie l'orifice.

C'est le long de ces ficelles que le liquide acétifiable, composé de 1 partie d'alcool, 5 parties d'eau et 1 millième de levûre de bière ou de vinaigre, arrivant par le tube *d* sur le fond *ii*, pénètre goutte à goutte dans l'intérieur du tonneau rempli de copeaux de hêtre rouge. Ici le liquide, en se répandant, présente à l'air une grande surface et ne tarde pas à s'acétifier, tandis que sa température s'élève de 8 à 10 degrés; enfin, il sort par *b* et se rend dans le récipient R.

L'air suit un chemin inverse ; il entre dans le tonneau par les ouvertures *a*, *a*, traverse la masse des copeaux, et sort par le tube *t*.

Pour obtenir une acétification complète, il faut ordinairement répéter trois fois le passage du même liquide sur les copeaux [1].

Si ce procédé est expéditif, en revanche il implique une perte en alcool et en vinaigre due à la grande quantité d'air que l'on fait circuler à travers le liquide. M. Payen fait remarquer que l'on pourrait réduire de beaucoup cette perte en adaptant au tube *t* un serpentin refroidi. De cette manière, les vapeurs entraînées par l'air se condenseraient et pourraient être ramenées dans le tonneau [2]. Un autre inconvénient de ce procédé c'est qu'il n'est applicable ni au vin ni à la bière en nature.

1 On a observé qu'une petite quantité d'une huile essentielle, ou d'esprit-de-bois, empêche l'acétification. Peut-être ces matières modifient-elles les substances azotées, qui doivent servir de véhicule à l'oxygène. Les vins qui ont été frelatés avec des plantes aromatiques pourraient probablement présenter de la résistance à l'acétification.

2 On peut fabriquer du vinaigre en petit, tout en se passant de l'emploi direct des liquides fermentés. Avec 1 litre d'eau, 25 grammes de levûre et autant d'empois, on fait du vinaigre en moins de huit jours.

De même, 140 parties de sucre, 90 parties de levûre et 1000 parties d'eau, mêlées ensemble et abandonnées à l'air pendant un mois, fournissent un vinaigre d'excellente qualité.

c. **Par le procédé de M. Pasteur.** — Voici dans quels termes M. Pasteur décrit le nouveau procédé d'acétification, susceptible d'être appliqué industriellement et sur une grande échelle : « Je sème le *mycoderma aceti*, ou fleur de vinaigre à la « surface d'un liquide formé d'eau ordinaire contenant 2 pour « 100 de son volume d'alcool et 1 pour 100 d'acide acétique pro- « venant d'une opération précédente, et en outre quelques dix- « millièmes de phosphates alcalins et terreux. La petite plante « se développe et recouvre bientôt la surface du liquide sans « qu'il y ait la moindre place vide. En même temps l'alcool s'a- « cétifie. Dès que l'opération est bien en train, que la moitié, « par exemple, de la quantité totale d'alcool employée à l'ori- « gine est transformée en acide acétique, on ajoute chaque « jour de l'alcool par petites portions, ou du vin ou de la bière « alcoolisés, jusqu'à ce que le liquide ait reçu assez d'alcool « pour que le vinaigre marque le titre commercial désiré. Tant « que la plante peut provoquer l'acétification, on ajoute de l'al- « cool; lorsque son action commence à s'user, on laisse s'ache- « ver l'acétification de l'alcool qui reste encore dans le liquide. « On soutire alors ce dernier, puis on met à part la plante qui, « par lavage, peut donner un liquide un peu acide et azoté ca- « pable de servir ultérieurement.

« La cuve est alors mise de nouveau en travail. Il est indispen- « sable de ne pas laisser la plante manquer d'alcool, parce que « sa faculté de transport de l'oxygène s'appliquerait alors, d'une « part, à l'acide acétique qui se transformerait en eau et en acide « carbonique, de l'autre, à des principes volatils mal détermi- « nés, dont la soustraction rend le vinaigre fade et privé d'a- « rome. En outre, la plante détournée de son habitude d'acéti- « fication n'y revient qu'avec une énergie beaucoup diminuée. « Une autre précaution non moins nécessaire, consiste à ne pas « provoquer un trop grand développement de la plante ; car « son activité s'exalterait outre mesure, et l'acide acétique se- « rait transformé partiellement en eau et en acide carbonique, « lors même qu'il y aurait encore de l'alcool en dissolution dans « le liquide. Une cuve d'un mètre carré de surface, renfermant « 100 à 150 litres de liquide, fournit par jour l'équivalent de 5 à 6 « litres de vinaigre. Un thermomètre donnant les dixièmes de « degré, dont le réservoir plonge dans le liquide, et dont la tige « sort de la cuve par un trou pratiqué au couvercle, permet de « suivre avec facilité la marche de l'opération. »

d. Par la distillation du bois. Depuis plusieurs années on a adopté en France un procédé suivi par M. Kestner à Thann, et dont l'invention est due à M. Mollerat. La particularité remarquable de ce procédé consiste en ce que les produits gazeux de la distillation sont amenés dans le fourneau : de sorte que l'opération, une fois commencée, continue et s'achève sans qu'on ait besoin d'autre combustible que celui qui, sous la forme de gaz, sort de l'appareil distillatoire.

Le bois est chargé dans un cylindre en fonte A (*fig.* 226), dont

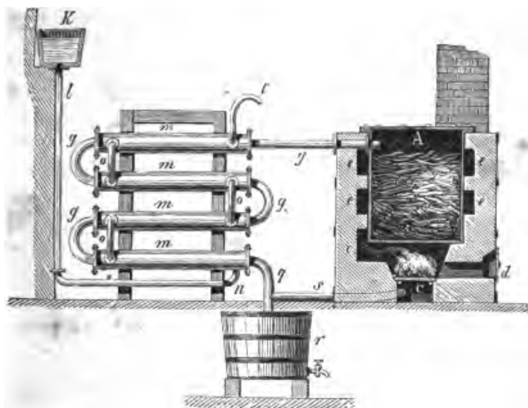


Fig. 226. — Esquisse d'un appareil destiné à la fabrication de l'acide pyroligneux ou vinaigre de bois.

la capacité est environ de 3 mètres cubes. Le cylindre est placé dans un fourneau à grille C que l'on charge par la porte *d*. La flamme tourne autour du cylindre, en parcourant les carneaux *e*, *e*, et arrive dans la cheminée. Les produits de la distillation se rendent par le tuyau en tôle *ggg*, replié quatre fois sur lui-même et enveloppé entre coude et coude par des manchons réfrigérants *m*, *m*, *m*. Dans l'intérieur de ces derniers circule de l'eau froide qui leur arrive du réservoir *k* par le tube *l*, pénètre par *n*, et monte par les tubes verticaux de jonction *o*, *o*, *o* jusqu'au tube recourbé *t*, par où elle sort bouillante. Les produits condensés de la distillation tombent par le conduit *q* dans le réservoir *r*, tandis que les gaz combustibles se rendent par l'embranchement *s* sous la grille *c*.

Par cette disposition, on voit qu'il n'est besoin de mettre du combustible dans le fourneau qu'au commencement de l'opération, la chaleur produite par la combustion des gaz étant suffisante pour achever la distillation.

Chaque stère de bois de sapin, carbonisé dans cet appareil, produit 5 hectolitres d'acide pyroligneux brut (acide acétique), marquant 5° à l'aréomètre de Baumé, et laisse 220 kilogrammes de charbon.

Quel que soit le bois employé, l'*acide pyroligneux* obtenu est toujours le même, au degré de dilution près ; mais il en est autrement du *charbon*. Celui-ci sera d'autant meilleur, que le bois soumis à la distillation aura été plus dur.

On apprécie le produit en acide acétique réel par la proportion de cet acide nécessaire à la saturation de 100 parties de carbonate de potasse. On voit par le tableau suivant les différences notables que l'on constate entre les produits des bois de diverse nature.

NOMS DES BOIS SOUMIS A LA DISTILLATION.	QUANTITÉ D'ACIDE PYROLIGNEUX BRUT, nécessaire pour saturer 100 parties de CARBONATE DE POTASSE.
Bouleau blanc. Hêtre rouge.	524
Pin rouge	1309
Houx. Hêtre blanc. Frêne ordinaire. Châtaignier sauvage.	576 à 640
Aune. Pin blanc.	960 à 990

L'acide pyroligneux brut a une couleur brun-rougeâtre. Il tient en dissolution une certaine quantité d'huile empyreumatique et de goudron ; une autre portion de ces produits y est simplement suspendue. Cette dernière peut en être séparée par le repos et la décantation. L'acide décanté est transporté dans de grandes chaudières en tôle, où on le sature avec de la chaux ou de la craie. Il se sépare ainsi une nouvelle quantité de goudron sous forme d'écumes, qui viennent nager à la surface du bain, et que l'on retire avec des écumoires. On laisse reposer, puis on décante la dissolution d'acétate de chaux, qu'on évapore jusqu'à ce qu'elle marque 15° à l'aréomètre ; alors on y ajoute une dissolution saturée de sulfate de soude ; les acides échangent leurs bases, il se forme du sulfate de chaux qui se dépose, et de l'a-

cétate de soude qui reste dissous : celui-ci est évaporé et concentré à son tour, jusqu'à ce que la liqueur marque 27 ou 28 degrés aréométriques, suivant la saison : on le verse dans de grands cristallisoirs, et, après trois ou quatre jours, on décante les eaux mères. On obtient ainsi une première cristallisation d'acétate de soude en prismes rhomboïdaux très-colorés et très-volumineux.

On purifie l'acétate de soude brut par de nouvelles cristallisations et par la torréfaction (*fritte*). Cette dernière opération exige beaucoup de soins et une grande habitude. Elle se fait d'ordinaire dans des chaudières en fonte très-évasées et peu profondes. Pendant tout le temps que la chaleur se maintient entre 250° et 330° centigrades, la masse fondue doit être remuée avec des râbles. Il faut prendre garde que la température ne s'élève assez pour décomposer l'acétate et que la chaleur ne soit inégalement distribuée ; car si un seul point de la masse entre en décomposition, celle-ci se propage avec une telle rapidité, qu'on en arrête difficilement le progrès. La chaleur ne doit jamais être assez forte pour qu'il se dégage la moindre fumée.

Lorsque tout l'acétate est bien liquéfié, qu'il n'y a plus de boursouflement et que la fonte est tranquille, l'opération est terminée. On laisse refroidir la masse, on la dissout dans l'eau pour séparer la matière charbonneuse, on évapore de nouveau, et l'on obtient ainsi de l'acétate de soude parfaitement blanc, qu'on décompose au moyen de l'acide sulfurique pour en extraire l'*acide acétique*.

Bien que ce dernier traitement soit une opération très-simple, il exige néanmoins certaines précautions de la part de l'opérateur. Si l'on versait l'acide sulfurique sur l'acétate de soude par petites portions à la fois, il se dégagerait des vapeurs acétiques si abondantes qu'il faudrait interrompre l'opération ; en attendant, on perdrait une partie du produit que l'on cherche. Pour éviter ce double inconvénient, on verse l'acide sulfurique d'un seul coup (323 d'acide pour 100 d'acétate de soude grillé). La masse de l'acide se réunit au fond du récipient et n'agit que sur la portion du sel qui se trouve en contact avec lui : la chaleur qui se dégage, par suite de la réaction, se distribue dans toute la masse et ne produit plus aucun effet sensible.

Comme l'acide acétique qui est devenu libre tient en dissolution un peu de sulfate de soude, il est nécessaire de le distiller. Lorsqu'on le destine aux usages culinaires, l'alambic qui servira

à la distillation sera muni d'un chapiteau et d'un serpentin en argent.

L'acide acétique que l'on obtient ainsi a ordinairement 40° acidimétriques ; c'est-à-dire qu'au lieu de saturer 100 volumes de dissolution alcaline titrée, il n'en sature que 40.

857. **Augmentation frauduleuse de l'acidité du vinaigre.** — Considéré comme comestible, le meilleur vinaigre est celui qui provient du vin, et comme son prix est élevé, lorsqu'il a cette provenance, il arrive qu'on le trouve quelquefois fraudé avec un acide de vil prix.

C'est d'ordinaire au moyen de l'acide sulfurique ou hydrochlorique qu'on augmente frauduleusement l'acidité du vinaigre. Comme cette substance renferme naturellement des chlorures et des sulfates, les réactifs ordinaires sont insuffisants pour déceler la fraude ; cependant, M. Payen a trouvé un moyen de la découvrir, qui est aussi simple qu'ingénieux : voici en quoi il consiste.

On délaye, dans un décilitre de vinaigre, un demi-gramme de fécule de pomme de terre, et on fait bouillir le mélange pendant vingt à trente minutes. Si le vinaigre est pur, le mélange, après s'être refroidi, bleuit encore par l'iode ; s'il renferme un acide minéral, la coloration par l'iode n'a pas lieu. On sait que quelques millièmes d'acide sulfurique ou chlorhydrique suffisent pour changer en peu de temps, et sous l'influence de l'ébullition, la fécule en dextrine, substance que l'iode ne bleuit pas.

858. **Préparation de l'acide acétique chimiquement pur.** — L'acide acétique préparé par l'oxydation des liquides alcooliques, renferme une grande quantité d'eau. Pour l'obtenir à son maximum de concentration, on le distille, puis on le sature à demi avec de la potasse : il se forme ainsi une dissolution de biacétate de potasse [$KO,HO,(C^4H^3O^3)^2$] qu'on évapore à sec. Ce sel fond à 148° et se décompose à 200°, en abandonnant de l'acide acétique dans l'état de sa plus grande concentration. En exposant le produit de sa distillation à l'action d'un mélange réfrigérant, on obtient une masse cristallisée d'acide acétique pur, qu'on égoutte, qu'on fond et qu'on introduit dans des flacons qui, ensuite, seront hermétiquement fermés.

859. **Propriétés de l'acide acétique.** — L'acide acétique chimiquement pur est solide au-dessous de 16°, et il se présente sous la forme de lames ou de tables transparentes d'un grand éclat ; à 16°, il est liquide, incolore, limpide, et sa densité est

1,063 ; son odeur est pénétrante, sa saveur est très-acide, il est fumant, et s'évapore dans le vide. Mis en contact avec la peau, il produit des ampoules. Il dissout un grand nombre de substances organiques, telles que le *camphre*, le *gluten*, les *gommes-résines*, les *résines*, la *fibrine*, l'*albumine*, etc., etc.

La composition de l'acide acétique est représentée par la formule unitaire $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ 2O, ou bien par la formule dualistique $HO,C^4H^3O^3$.[1] Il bout à 120° ; sa vapeur s'enflamme à l'approche d'une bougie allumée ; la densité de sa vapeur, déterminée vers 250°, est 2,09.

L'acide acétique se mêle en toute proportion avec l'eau, et lorsque la quantité de celle-ci ne dépasse pas certaines limites, le mélange se contracte et sa densité augmente. En effet, un mélange à poids égaux d'eau et d'acide a la même densité que l'acide le plus concentré. On ne peut donc pas se servir de l'aréomètre pour mesurer l'état de concentration de l'acide acétique.

Lorsqu'on fait passer la vapeur acétique à travers un tube de porcelaine ou de fer chauffé au rouge obscur, elle se décompose en différents gaz et en *acétone*.

860. **Action du chlore sur l'acide acétique. — Théorie des substitutions.** — L'acide acétique, soumis à l'action du chlore, sous l'influence de la lumière solaire, perd successivement les $\frac{3}{4}$ de son hydrogène, qui sont remplacés par une quantité équivalente de chlore. Ainsi modifié, il porte le nom d'*acide chloracétique* ($C^4Cl^3O^3,HO$ ou $\left.\begin{matrix}C^4Cl^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ 2O). La constitution moléculaire et les propriétés fondamentales de ce nouvel acide sont les mêmes que celles de l'acide acétique, puisque ces deux acides donnent lieu à des réactions semblables. En voici la preuve la plus frappante :

Si l'on chauffe de l'acétate de potasse avec un excès de potasse, l'acide du sel se dédouble en acide carbonique et en hydrogène protocarboné. Si l'on fait la même expérience avec du

[1]
Acide acétique anhydre.....	85,00
Eau.......................	15,00
	100,00

chloracétate de potasse, il se formera de l'acide carbonique et du *chloroforme*.

Pour l'acide acétique $KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2KO,CO^2 + C^2H^4$
Pour l'ac. chloracét. $KO,C^4Cl^3O^3 + KO,HO = 2KO,CO^2 + C^2HCl^3$

Mais le chloroforme et l'hydrogène protocarboné sont deux corps chimiquement semblables, et ce dernier se transforme dans le premier sous l'influence du chlore. (Dumas.)

De plus, M. Melsens a fait voir que, de même que l'on peut convertir l'acide acétique en acide chloracétique, de même on peut produire un résultat inverse, en remplaçant le chlore par de l'hydrogène [1]. Cette expérience remarquable est une preuve péremptoire que *la substitution d'un élément à un autre dans une molécule chimique peut ne pas changer la constitution de cette molécule*. Voilà toute la *théorie des substitutions* formulée pour la première fois par M. Dumas le 13 janvier 1834.

PRINCIPAUX ACÉTATES

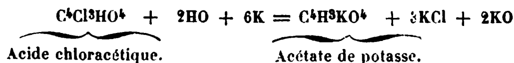
L'acide acétique se combine avec les bases et forme les *acétates*. Parmi tous ces sels, nous ne trouvons que ceux à base d'oxyde de plomb, de cuivre, d'alumine et à base alcaline, qui méritent d'attirer notre attention.

ACÉTATES DE PLOMB.

On connaît quatre *acétates de plomb*, dont deux seulement, l'acétate neutre et l'acétate tribasique, sont employés dans les laboratoires et dans les arts. On ne parlera que de ces deux sels.

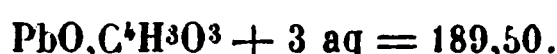
[1] M. Melsens est parvenu à accomplir cette métamorphose en traitant une dissolution aqueuse d'acide chloracétique par un *amalgame de potassium* (150 parties de mercure, 1 partie de potassium).

Deux molécules d'eau se décomposent : leur oxygène se fixe sur du potassium, et forme de la potasse ; l'hydrogène prend la place du chlore qui passe à l'état de chlorure de potassium. L'acide acétique qui s'engendre ainsi devient de l'acétate de potasse.



$$\underbrace{C^4Cl^3HO^4}_{\text{Acide chloracétique.}} + 2HO + 6K = \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse.}} + 3KCl + 2KO$$

ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB.

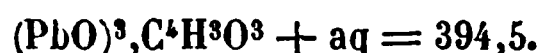

$PbO,C^4H^3O^3 + 3\ aq = 189,50.$

861. Préparation et propriétés de l'acétate neutre de plomb. — On prépare l'*acétate neutre de plomb* (*sel de saturne*) en faisant agir de l'acide acétique sur de la litharge (protoxyde de plomb); ou bien, en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb. Ce métal, sous l'influence de l'acide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se change en un oxyde qui se combine alors avec l'acide acétique ; les liqueurs, convenablement évaporées, laissent bientôt cristalliser de l'*acétate neutre de plomb*.

Ce sel est sous la forme de prismes droits rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres. Il a une saveur sucrée qui devient astringente et métallique. Il s'effleurit à l'air, devient anhydre à 100°, et subit la fusion ignée vers 190°. Chauffé davantage, il perd une portion de son acide acétique et passe à l'état d'acétate sesquibasique.

L'acétate neutre de plomb se dissout dans $\frac{7}{10}$ de son poids d'eau froide et dans 8 parties d'alcool. La dissolution aqueuse d'acétate de plomb est parfaitement neutre ; mais, comme elle absorbe un peu d'acide carbonique de l'air, elle devient légèrement acide, en déposant une faible quantité de carbonate de plomb. Ce sel est employé dans l'art de la teinture.

ACÉTATE TRIBASIQUE DE PLOMB.


$(PbO)^3,C^4H^3O^3 + aq = 394,5.$

862. Préparation et propriétés de l'acétate tribasique de plomb et de l'extrait de saturne. — Lorsqu'on verse à froid, dans un excès d'ammoniaque, une dissolution d'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité blanc insoluble d'*acétate sexbasique* ; et, lorsqu'on fait bouillir la même dissolution avec une quantité d'oxyde de plomb égale à celle que l'acétate neutre renferme, on obtient une liqueur qui donne de longues aiguilles soyeuses d'*acétate tribasique* [1].

L'acétate tribasique sert, dans les recherches de chimie orga-

[1] On prépare encore l'acétate tribasique, en faisant digérer dans 30 parties d'eau 7 parties de litharge avec 10 parties d'acétate de plomb.

nique, pour précipiter les dissolutions gommeuses, albumineuses et extractives, ou pour isoler certains acides que l'acétate neutre ne précipite pas.

On emploie en médecine, sous le nom d'*extrait de saturne* ou d'*eau blanche*, une liqueur que l'on prépare en faisant digérer 1 partie de litharge dans 3 1/2 parties d'eau où se trouvent dissoutes 2 parties d'acétate neutre de plomb. On peut considérer l'*extrait de saturne* comme une dissolution d'acétates sesquibasique et tribasique.

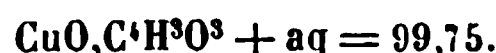
Les dissolutions des sous-acétates de plomb ont une réaction alcaline très-marquée. L'acide carbonique y détermine une précipitation de carbonate de plomb et les fait passer à l'état d'acétate neutre (651). L'azotate de potasse les trouble, et donne lieu à un dépôt cristallin d'*azotate bibasique de plomb*.

ACÉTATE DE CUIVRE.

L'acide acétique, en se combinant avec le bioxyde de cuivre, donne naissance à quatre sels cuivriques différents :

1° Acétate neutre ;
2° Acétate sesquibasique ;
3° Acétate bibasique ;
4° Acétate tribasique.

ACÉTATE NEUTRE DE CUIVRE.



$$CuO,C^4H^3O^3 + aq = 99,75.$$

863. **Préparation et propriétés de l'acétate neutre de cuivre ou verdet.** — Le *verdet* du commerce est l'*acétate neutre de cuivre* : on le prépare en dissolvant le bioxyde de ce métal, ou bien l'acétate bibasique, dans l'acide acétique. La dissolution évaporée à chaud dépose des prismes rhomboïdaux verts, contenant un équivalent d'eau d'hydratation ; quand elle est évaporée à une basse température, les cristaux sont bleus et renferment 5 équivalents d'eau.

L'*acétate neutre de cuivre* est soluble dans 5 parties d'eau bouillante, et peu soluble dans l'alcool. Il est efflorescent, se décompose par la distillation, et donne de l'acétone, de l'acide acétique très-concentré, une petite quantité de gaz, et un résidu de cuivre très-divisé. Bouilli avec du sucre de canne, il se dé-

compose et laisse précipiter du protoxyde de cuivre (Cu^2O) ; la décomposition est presque instantanée, si l'on opère avec du glucose.

Le *verdet* est employé dans la teinture en noir sur laine. Il est toxique comme tous les sels de cuivre.

ACÉTATE BIBASIQUE DE CUIVRE.



$$(CuO)^2, C^4H^3O^3 + 6\ aq = 184{,}50.$$

864. Préparation et propriétés de l'acétate bibasique de cuivre, ou vert-de-gris. — On appelle communément *vert-de-gris l'acétate bibasique de cuivre* [1]. On le prépare dans le midi de la France, en oxydant à l'air des plaques de cuivre mouillées avec du vinaigre, ou préalablement abandonnées au contact de marc de raisin, qui éprouve la fermentation acide. Le métal se recouvre ainsi d'une couche bleu verdâtre d'acétate bibasique.

Ce sel, traité par l'eau, se décompose en acétate tribasique qui prend la forme de paillettes cristallines insolubles, en acétate neutre et en acétate sesquibasique, qui tous les deux restent dissous.

Le *vert-de-gris* est employé aux mêmes usages que le *verdet*, et il est aussi toxique que ce dernier.

ACÉTATE D'ALUMINE.



$$Al^2O^3, 3C^4H^3O^3\ (?) = 204{,}50.$$

865. Usages, préparation et propriétés de l'acétate d'alumine. — L'*acétate d'alumine* est connu généralement sous le nom de *mordant de rouge des indienneurs*. Ce sel est d'une grande importance dans l'impression sur toile.

On le prépare en ajoutant à une dissolution d'acétate neutre de plomb une autre dissolution de sulfate d'alumine, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le liquide qui renferme l'acétate d'alumine est évaporé dans le vide pour en isoler le sel : si on l'évaporait à l'air libre, il se dégagerait de l'acide acétique.

L'acétate d'alumine est incristallisable, et a l'aspect d'une masse gommeuse ; c'est pourquoi on ne connaît pas sa véritable

[1] On appelle aussi *vert-de-gris* le produit de l'action de l'air sur le cuivre.

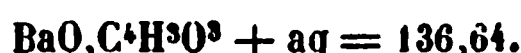
formule. La dissolution bouillie avec du sel marin, du sulfate de potasse ou de l'alun, se trouble pour redevenir limpide en se refroidissant : aussi les indienneurs n'emploient-ils jamais ce sel à chaud ; ils trouvent qu'en l'appliquant à froid par impression les couleurs sont plus nourries et plus vives. Nous avons vu que l'acétate d'alumine entretenu en ébullition se décompose, tout son acide se dégage, l'alumine change de nature et ne peut plus servir au mordançage des étoffes (462).

L'acétate d'alumine qu'on obtient en dissolvant de l'alumine gélatineuse dans l'acide acétique, et dont la dissolution limpide marque 8 à 9 degrés aréométriques, dépose, quoique conservé dans des flacons bien bouchés, un acétate basique dont voici la formule :



$$Al^2O^3,2C^4H^3O^3 + 6\ aq. \qquad \text{(Tissier.)}$$

ACÉTATE DE BARYTE.



$$BaO,C^4H^3O^3 + aq = 136,64.$$

866. **Préparation et propriétés de l'acétate de baryte.** — En traitant par l'acide acétique le carbonate de baryte ou le sulfure de barium, et en évaporant à une douce chaleur la dissolution préalablement filtrée, on obtient des prismes aplatis d'acétate de baryte monohydraté. Si l'on refroidissait à 0° une solution aqueuse non saturée d'acétate de baryte, on obtiendrait des prismes rhomboïdaux obliques trihydratés isomorphes avec l'acétate neutre de plomb.

Les cristaux d'acétate de baryte sont efflorescents, ont une légère réaction alcaline ; ils sont insolubles dans l'alcool absolu, mais solubles dans l'alcool aqueux et dans l'eau.

On se sert de ce sel dans les analyses minérales pour ramener les alcalis à l'état de carbonates, en les calcinant après les avoir fait passer, par double décomposition, à l'état d'acétates.

ACÉTATE D'AMMONIAQUE.

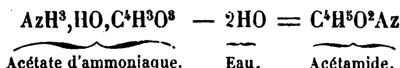


$$AzH^3,HO,C^4H^3O^3 = 77.$$

867. **Préparation et propriétés de l'acétate d'ammoniaque.** — Lorsqu'on sature l'acide acétique cristallisable par du gaz ammoniac, on obtient de l'acétate d'ammoniaque sous la

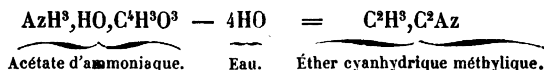
forme d'un sel blanc, incolore, très-déliquescent, très-soluble dans l'eau et l'alcool, et dont la dissolution aqueuse portait autrefois le nom d'*esprit de Minderer*. Cette dissolution, soumise à l'évaporation, dégage de l'ammoniaque et donne un sel acide qui cristallise en aiguilles radiées très-déliquescentes.

Si l'on distille brusquement de l'acétate d'ammoniaque, on lui fait perdre les éléments de deux molécules d'eau, et il passe à l'état d'*acétamide*.



$$\underbrace{AzH^3,HO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} - \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}}$$

Si on le distille avec de l'acide phosphorique anhydre, il abandonne à ce réactif 4 molécules d'eau, et devient *éther cyanhydrique méthylique*. (DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC.)



$$\underbrace{AzH^3,HO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} - \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^2H^3,C^2Az}_{\text{Éther cyanhydrique méthylique.}}$$

L'*acétate d'ammoniaque* est un spécifique contre l'ivresse.
Voici la recette :

Eau sucrée........................	150 grammes.
Acétate d'ammoniaque	12 à 14 décigram.

(Une demi-dose de plus aux rebelles.)

Suivant M. Kessler, l'acétate d'ammoniaque est aussi un spécifique pour les brûlures occasionnées par l'acide fluorhydrique.

ACÉTATE DE SOUDE.



$$NaO,C^4H^3O^3 + 6\ aq = 136.$$

868. **Préparation et propriétés de l'acétate de soude.** — On prépare ce sel, que les anciens chimistes appelaient *terre foliée minérale*, en saturant par l'acide acétique le carbonate de soude. L'acétate de soude cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques efflorescents dans l'air sec, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool, et doués d'une saveur amère et piquante, sans être désagréable. Ce sel subit la fusion aqueuse au-dessous de 100° ; il est très-employé dans les laboratoires, et notamment dans l'analyse des cendres, pour séparer le fer à l'état de phosphate.

ACÉTATE DE POTASSE.



$$KO,C^4H^3O^3 = 98,14.$$

869. Préparation et propriétés de l'acétate de potasse. — En saturant l'acide acétique par du carbonate de potasse et en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, on obtient des paillettes blanches onctueuses d'acétate de potasse, appelé autrefois *terre foliée de tartre*.

Ce sel est fort déliquescent, très-soluble dans l'eau et l'alcool, et neutre aux papiers réactifs ; il fond au-dessous du rouge en une huile limpide qui cristallise en se refroidissant, et ne se décompose qu'à une température très-élevée.

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution alcoolique d'acétate de potasse, il se dépose beaucoup de carbonate de cette base.

Dissous dans un excès d'acide acétique, l'acétate de potasse devient *biacétate*.

On avait cru, dans le temps, que les acides monoatomiques ne formaient jamais de sels acides : la découverte du *biacétate de potasse* [$KO,HO,(C^4H^3O^3)^2$], due à M. Thompson, infirme cette opinion. Gerhardt, en faisant agir le potassium sur l'anhydride acétique, ou bien encore en faisant agir cet anhydride sur l'acétate de potasse fondu, a obtenu, à son tour, le biacétate de potasse anhydre, dont la composition n'est en désaccord avec aucune théorie : en effet, cette nouvelle substance a la composition qui est propre à une combinaison d'*anhydride acétique* avec de l'acétate de potasse ordinaire.



$$[(KO,C^4H^3O^3)^2,C^8H^6O^6]$$

L'acétate de potasse normal sert à la préparation d'une substance qui a donné l'occasion à M. Bunsen de faire un des travaux les plus remarquables de la chimie moderne.

Lorsqu'on distille un mélange de parties égales d'acide arsénieux et d'acétate de potasse anhydre, on obtient, entre autres produits, un liquide fétide, spontanément inflammable, que l'on connaît depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*.

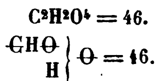
M. Bunsen a démontré que ce produit est, en grande partie, formé d'un corps qu'il appelle *cacodyle*, dont il a donné l'his-

toire chimique complète dans la 3e série des *Annales de Chimie et de Physique,* tome VI, p. 167, et tome VIII, p. 356, et que nous rappellerons plus tard sous le nom d'*arséniure de méthyle.*

PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ACIDE ACÉTIQUE

Les acides dont nous allons parler se rattachent à un alcool ou à un aldéhyde dont ils dérivent par oxydation. Nous en abrégerons autant que possible l'histoire, à cause de son analogie avec celle de l'acide acétique sur laquelle nous venons de nous appesantir.

ACIDE FORMIQUE.



$$C^2H^2O^4 = 46.$$

Les anciens chimistes préparaient cet acide en distillant les fourmis rouges avec de l'eau : voilà pourquoi ils l'appelaient *formique.* On connaît aujourd'hui beaucoup d'autres procédés qui sont tous plus commodes que celui que pratiquaient nos devanciers.

870. **Préparation de l'acide formique.** — *a. Par l'oxydation de substances sucrées ou amylacées* (DŒBEREINER). — On dissout 1 partie de sucre dans 5 parties d'eau, on ajoute à la dissolution 3 parties d'acide sulfurique, et le mélange est introduit dans un alambic, où doivent se trouver 3 parties de peroxyde de manganèse en poudre très-fine ; une effervescence se manifeste aussitôt, occasionnée par un dégagement d'acide carbonique ; elle est si tumultueuse, que le mélange même, s'il occupe à peine le dixième de la cucurbite, peut déborder. Dès que l'effervescence diminue, on ajuste le chapiteau, et l'on distille pour obtenir environ la moitié du volume de l'eau introduite. Le produit de la distillation est de l'acide formique qu'on fera cristalliser après l'avoir saturé par du lait de chaux. Le formiate de chaux qu'on obtient ainsi sous la forme de croûtes cristallines, étant distillé avec de l'acide sulfurique, donne de l'acide formique qui n'est pas encore à son maximum de concentration. Pour l'amener à cet état, on sature à chaud l'acide formique avec du carbonate de plomb : par le refroidissement, il se dépose du formiate de

plomb. Ce sel desséché donne de l'*acide formique très-pur*, si, après l'avoir introduit dans un tube, on le chauffe légèrement dans un courant d'hydrogène sulfuré (*fig.* 227).

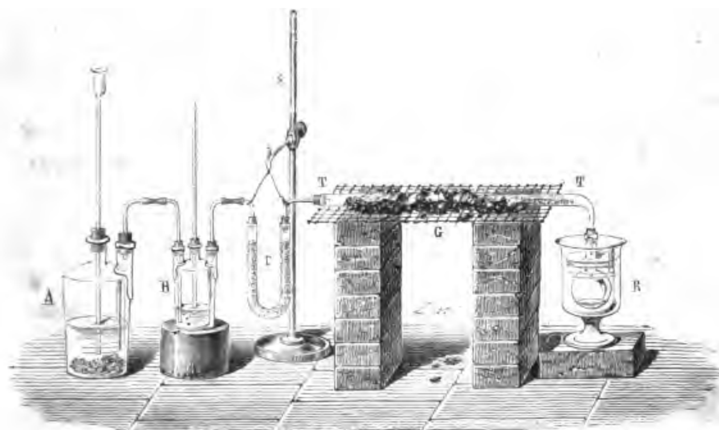


Fig. 227. — Appareil pour la préparation de l'acide formique à son maximum de concentration.

A source d'hydrogène sulfuré.
B flacon laveur.
C tube de chlorure de calcium.
S support.
TT tube contenant le formiate de plomb.
G grille.
R récipient refroidi où se réunit l'acide formique.

b. Par la glycérine et l'acide oxalique. (Berthelot.)

Lorsqu'on introduit dans une cornue de 2 litres, parties égales de glycérine sirupeuse et d'acide oxalique avec 10 parties d'eau, et qu'on chauffe doucement la cornue, sans dépasser 100°, une vive effervescence se déclare, et il se dégage de l'acide carbonique pur. Au bout de 12 à 15 heures environ, tout l'acide oxalique est décomposé, et l'acide formique qui en résulte reste presque tout entier dans la cornue avec la glycérine. On verse dans la cornue un demi-litre d'eau qu'on remplace à mesure qu'elle distille, jusqu'à ce que l'on ait recueilli 6 à 7 litres de liquide. A ce moment, presque tout l'acide formique s'est volatilisé avec l'eau, et la glycérine reste seule dans la cornue, prête à recom-

mencer son action de présence. Trois kilogrammes d'acide oxalique du commerce ont donné à M. Berthelot 1^k,030 d'acide, au lieu de 1^k,090, ainsi que le calcul l'indique.

L'opération n'exige presque aucune surveillance. Le seul point essentiel, c'est de ne pas brusquer la température, attendu qu'un mélange de glycérine et d'acide formique chauffé à 200°, donne de l'oxyde de carbone. Pour avoir l'acide concentré, on procède comme par l'autre méthode.

870 *bis*. **Préparation industrielle de l'acide formique concentré et monohydraté.** — *Acide formique* à 56°. On commence avec un kilogramme de glycérine saturé d'acide oxalique. A + 75° la réaction se manifeste et se montre en pleine activité à + 90°. Dès que le dégagement d'acide carbonique cesse, on ajoute 250 grammes de nouvel acide oxalique cristallisé. De cette manière pour chaque kilogramme d'acide ajouté, on obtient 650 grammes d'acide formique à 56°.

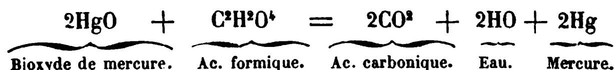
Acide formique à 75°. On fait agir sur la glycérine saturée de l'acide oxalique déshydraté ; le produit marque 75°. L'action de la chaleur doit être ici très-ménagée pour éviter le boursouflement ; la décomposition de l'acide oxalique commence avant 50°.

Acide formique cristallisable et monohydraté. On fait agir l'acide oxalique déshydraté sur l'acide formique à 75°. Au contact des deux corps, la température s'élève ; en chauffant avec précaution, le mélange devient liquide, et ensuite, par le refroidissement, il cristallise ; on décante et on distille le liquide décanté pour séparer l'acide oxalique qu'il tient en dissolution. La liqueur distillée (qui est presque au titre de 100°) cristallise par un abaissement convenable de température. (M. LORIN.)

871. **Propriétés de l'acide formique.** — L'*acide formique* est un liquide incolore, fumant, d'une odeur pénétrante, cristallisable au dessous de 0° en belles lames micacées ; sa densité est de 1,235, celle de sa vapeur est de 1,554 ; il bout à 100°, il est inflammable à une température plus élevée, et brûle avec flamme bleue. Il est très-corrosif ; une goutte déposée sur la peau y produit une véritable brûlure.

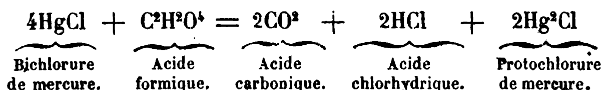
Cet acide réduit plusieurs oxydes métalliques, notamment ceux d'argent et de mercure, en donnant naissance à de l'acide carbonique. En effet, si l'on chauffe un mélange de bioxyde de mercure et d'acide formique, il se manifeste une effervescence, et la couleur rouge de l'oxyde est remplacée par la couleur noire,

due à du mercure extrêmement divisé. Voici l'équation qui rend compte de ce phénomène :



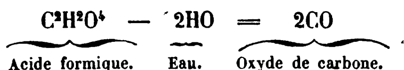
$$\underbrace{2HgO}_{\text{Bioxyde de mercure.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Ac. formique.}} = \underbrace{2CO^2}_{\text{Ac. carbonique.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2Hg}_{\text{Mercure.}}$$

Si, au lieu de bioxyde de mercure, on se sert d'azotate d'argent ammoniacal, on obtient un résultat semblable. On peut même opérer avec du bichlorure de mercure ; mais alors la réaction change de forme, car, au lieu d'un métal réduit, on a du protochlorure de mercure (*calomel*), et le dépôt qui se forme est blanc au lieu d'être noir. On explique cette réaction de la manière suivante :



$$\underbrace{4HgCl}_{\text{Bichlorure de mercure.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} = \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{2Hg^2Cl}_{\text{Protochlorure de mercure.}}$$

Si l'on met de l'acide formique concentré en contact avec de l'acide sulfurique, il y a dégagement d'oxyde de carbone. Cette réaction caractéristique est facile à expliquer, car, si l'on enlève à l'acide formique les éléments de 2 molécules d'eau (ce qui a lieu par l'action de l'acide sulfurique), il reste de l'oxyde de carbone.

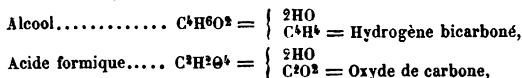


$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} - \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

L'acide formique étant un des corps ternaires organiques dont la constitution paraît la plus simple (oxyde de carbone et eau), il est naturel qu'il prenne naissance dans un grand nombre de réactions. Si les molécules que l'on appelle *organiques* se distinguent des molécules *minérales* par leur constitution plus complexe, on conçoit qu'en se dédoublant pour prendre des formes de plus en plus simples, elles puissent se transformer en acide formique. Aussi prépare-t-on cet acide en oxydant non-seulement le sucre, mais encore l'alcool, la matière ligneuse, la gomme, la fécule, la plupart des acides organiques, et une multitude d'autres substances de nature végétale et animale.

L'acide formique sollicite, incomparablement mieux que l'acide acétique, l'action photogénique du bain révélateur d'acide pyrogallique.

872. **Synthèse de l'acide formique.** — M. Berthelot, en partant de cette considération, que l'hydrogène bicarboné est à l'alcool ce que l'oxyde de carbone est à l'acide formique,



$$\text{Alcool} \ldots\ldots\ldots\ldots\ C^4H^6O^2 = \begin{cases} 2HO \\ C^4H^4 = \text{Hydrogène bicarboné,} \end{cases}$$

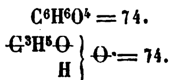
$$\text{Acide formique} \ldots\ldots\ C^2H^2O^4 = \begin{cases} 2HO \\ C^2O^2 = \text{Oxyde de carbone,} \end{cases}$$

a introduit des fragments de potasse humectés dans des ballons remplis d'oxyde de carbone, qu'il a scellés à la lampe, et puis exposés à la température de 100° pendant 70 heures. En ouvrant les ballons, il a constaté que l'oxyde de carbone avait disparu, et qu'il s'était formé du formiate de potasse.

D'un autre côté, l'acide formique, chauffé dans des tubes scellés, se décompose en oxyde de carbone et en eau.

873. **Caractères principaux des formiates.** — Tous les formiates sont solubles, et celui de plomb, qui l'est le moins, exige 36 parties d'eau froide pour se dissoudre. Lorsqu'on chauffe un formiate quelconque avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'oxyde de carbone. Toutes les dissolutions de sels formiques réduisent, par l'ébullition, les sels d'argent et de mercure, en dégageant de l'acide carbonique.

ACIDE PROPIONIQUE.



$$C^6H^6O^4 = 74.$$

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O = 74.$$

874. **Préparation et propriétés de l'acide propionique.** — On fait bouillir une dissolution alcoolique de potasse dans laquelle on verse goutte à goutte de l'acide cyanhydrique ou cyanure d'éthyle. L'ébullition doit durer jusqu'à ce que les vapeurs ne sentent plus que l'ammoniaque. L'appareil sera disposé de telle sorte que les vapeurs alcooliques, en se condensant, retombent dans le matras (*fig.* 228).

Lorsque l'odeur d'éther cyanhydrique a disparu complétement et que l'odeur ammoniacale est bien nette, on évapore le liquide à siccité, et l'on distille le résidu soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec de l'acide phosphorique sirupeux. Le produit est l'acide propionique.

La formation de cet acide est le résultat d'une décomposition

qui est commune à tous les cyanures de radicaux alcooliques, et

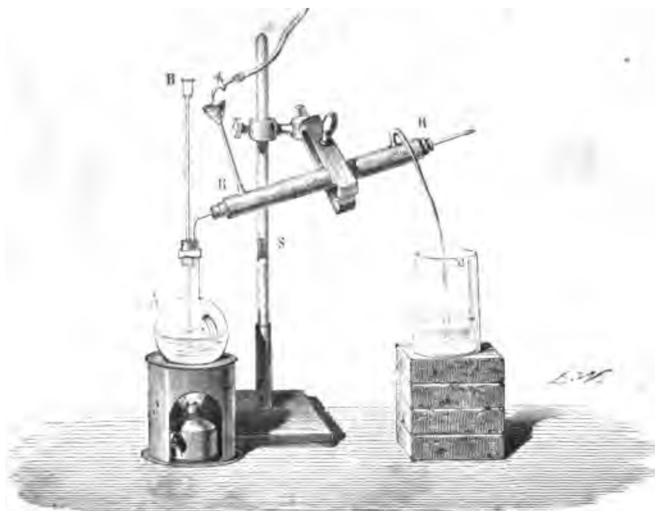
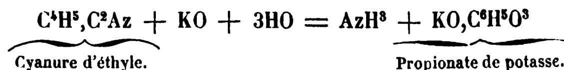


Fig. 228. — Appareil pour la préparation de l'acide propionique.

A ballon renfermant une dissolution alcoolique de potasse.
B entonnoir à longue tige par lequel on introduit goutte à goutte le cyanure d'éthyle.
RR réfrigérant de Liebig.
S support à mâchoire qui assujettit tout l'appareil.

dont nous parlerons plus tard ; pour le moment, nous ne donnerons que l'équation qui exprime le résultat :

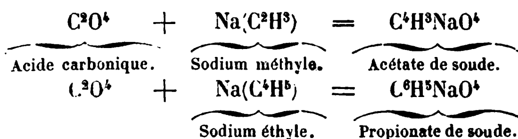


$$\underbrace{C^4H^5,C^2Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + KO + 3HO = AzH^3 + \underbrace{KO,C^6H^5O^3}_{\text{Propionate de potasse.}}$$

L'acide propionique cristallise en paillettes incolores, déliquescentes et solubles dans l'alcool ; sa saveur rappelle celle des acides butyrique et allylique. Il bout à 140° et distille sans s'altérer.

L'acide propionique ainsi que l'acide acétique ont été obtenus synthétiquement par M. Wanklin en traitant le sodium méthyle et le sodium éthyle par l'acide carbonique.

Voici la théorie de ces deux expériences dont le principe paraît être d'une application générale.

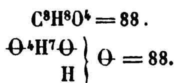


L'acide qui se forme par la fermentation du tartrate de chaux brut, paraît être un isomère de l'acide propionique, avec lequel il n'a de commun que la composition : en effet, par l'éthérification, aussi bien que par les distillations réitérées, il se transforme en acide butyrique et en acide acétique; d'ailleurs il n'est pas cristallisable, pas plus que son sel à base de potasse.

Ce prétendu acide propionique paraît être une combinaison d'acide acétique et d'acide butyrique. (LIMPRICHT et VONUSLAR.)

875. **Propriétés générales des propionates.** — Les propionates sont tous solubles : traités par un acide puissant, ils dégagent l'odeur particulière de l'acide propionique ; quand on les distille avec de l'acide arsénieux, ils donnent naissance à des produits doués de l'odeur du cacodyle. Plusieurs propionates présentent sur l'eau des mouvements giratoires au moment de se dissoudre.

ACIDE BUTYRIQUE.



876. **Préparation et propriétés de l'acide butyrique.** — Quand on abandonne à la température ordinaire un mélange de 4 parties d'empois d'amidon, de 1 partie de viande hachée, et de 2 parties de craie, il se manifeste bientôt une fermentation qui est terminée au bout de 5 à 6 jours : le produit en est du butyrate de chaux, qu'on sépare par filtration. Pour isoler l'acide butyrique, on commence par s'assurer de la quantité de chaux qui existe dans un volume donné de la dissolution du butyrate de chaux, et ensuite on introduit dans la masse entière une quantité proportionnelle de carbonate de soude, et l'on filtre : on aura ainsi une dissolution de butyrate de soude. On concentre cette dissolution à laquelle on ajoutera ensuite de l'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau, et en quantité suffisante

pour former du bisulfate, avec la soude du butyrate. L'acide butyrique se sépare alors sous la forme d'une huile colorée, qu'on enlèvera à l'aide d'un siphon. En soumettant à la distillation la solution du bisulfate de soude, le reste de l'acide butyrique passera sans soubresauts. L'acide ainsi obtenu est saturé par du carbonate de soude, évaporé, séparé de nouveau par l'acide sulfurique. On rectifie l'acide butyrique brut, après y avoir ajouté 60 grammes d'acide sulfurique par kilogramme. L'acide butyrique rectifié est ensuite saturé par du chlorure de calcium fondu, ce qui a pour effet d'en séparer l'acide acétique qui peut l'accompagner : enfin on le soumet à une nouvelle rectification, dont les derniers produits renfermeront de l'acide butyrique concentré.

L'acide butyrique est un liquide incolore, très-limpide, dont l'odeur rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et du beurre rance ; sa saveur est âcre et brûlante ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bout vers 160°, distille sans altération, et sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue. La densité de l'acide butyrique, déterminée à 0°, est de 0,988 ; bouilli longuement avec de l'acide azotique, il s'oxyde et passe à l'état d'acide succinique $C^8H^6O^8$. (Dessaigne.)

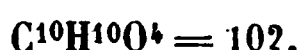
Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de butyryle $C^8H^7O^2,Cl$.

L'acide butyrique éthérifie l'alcool avec une grande promptitude, et presque instantanément, s'il est associé avec un peu d'acide sulfurique. Comme l'éther butyrique qui en résulte a une odeur suave, tandis que celle de l'acide butyrique est désagréable, on fait cette expérience dans les cours, pour montrer un exemple d'une prompte éthérification indiquée par l'apparition d'un parfum qui rappelle l'ananas.

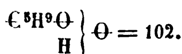
Cet acide fut appelé butyrique par M. Chevreul parce qu'il fut découvert par cet illustre chimiste dans le beurre de vache.

877. **Propriétés générales des butyrates.** — Les butyrates secs sont inodores, tandis qu'ils dégagent une forte odeur de beurre lorsqu'ils sont humides ; jetés sur l'eau, ils présentent souvent des mouvements giratoires, comme quelques propionates et comme le camphre. Les butyrates alcalins soumis à la distillation sèche donnent du butyrone ; distillés avec de l'acide arsénieux, ils donnent naissance à des produits fétides, qui paraissent analogues à ceux que fournissent, dans les mêmes circonstances, les acétates et les propionates.

ACIDE VALÉRIQUE.



$$C^{10}H^{10}O^{4} = 102.$$



$$\left.\begin{matrix} C^{5}H^{9}O \\ H \end{matrix}\right\} O = 102.$$

878. **Préparation et propriétés de l'acide valérique.** — Pour obtenir l'acide valérique, on dissout de l'alcool amylique (huile de pommes de terre) dans de l'acide sulfurique concentré, on fait tomber peu à peu la liqueur dans une dissolution de bichromate de potasse, et l'on distille après que la réaction s'est calmée ; il passe ainsi de l'acide valérique aqueux et de l'aldéhyde valérique ; cette dernière substance, étant moins dense que l'acide, peut en être séparée par un entonnoir à robinet (*fig.* 229).

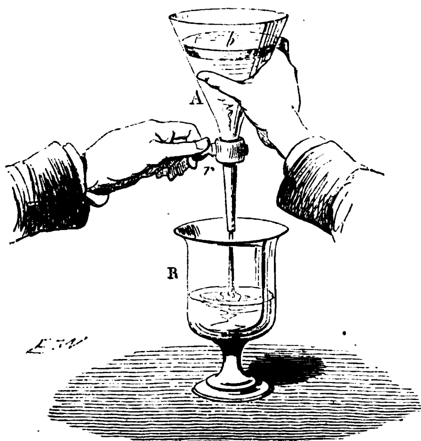


Fig. 229. — Appareil pour séparer l'acide valérique aqueux de l'aldéhyde valérique.

A acide valérique aqueux qui s'écoule dans le récipient R dès qu'on ouvre le robinet *r*.

b couche d'aldéhyde valérique qui restera dans l'entonnoir, si l'on ferme le robinet *r* après que tout l'acide aura passé.

On sature la liqueur acide par du carbonate de soude ou de magnésie, et l'on distille le valérate ainsi obtenu avec une quantité d'acide sulfurique ou phosphorique proportionnelle au

carbonate de soude employé. Une nouvelle rectification donnera l'acide pur, si tant est que l'on ait soin de mettre à part le premier produit qui est formé presque entièrement d'eau.

L'acide valérique est un liquide incolore, d'une forte odeur de valériane : une goutte déposée sur la langue y produit une tache blanche. A 16°,5, sa densité est de 0,937 ; il bout à 175° environ, s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse.

879. **Propriétés générales des valérates.** — Les valérates sont un peu gras au toucher ; inodores à l'état sec, ils répandent l'odeur de racine de valériane quand ils sont humectés : ils ont une saveur sucrée, surtout ceux à base alcaline. Comme les butyrates et les propionates, ils jouissent de la propriété de tournoyer rapidement à la surface de l'eau. Les valérates alcalins, distillés avec de l'acide arsénieux, donnent des produits analogues au cacodyle.

880. **Généralités sur les homologues de l'acide acétique.** — Peu de séries sont aussi nombreuses que celles des acides du type $C^nH^n + 4O$: nous avons décrit seulement les cinq premiers termes, mais on en compte aujourd'hui seize au moins de parfaitement connus et définis, dont dix se suivent sans interruption dans la série, ainsi qu'on peut le voir par le tableau ci-dessous :

Acide	formique .... =	$C^2H^2O^4$	Acide	pélargonique....... =	$C^{18}H^{18}O^4$
—	acétique..........	$C^4H^4O^4$	—	caprique ou rhutique	$C^{20}H^{20}O^4$
—	propionique	$C^6H^6O^4$	—	laurique...........	$C^{24}O^{24}O^4$
—	butyrique	$C^8H^8O^4$	—	myristique.........	$C^{28}H^{28}O^4$
—	valérique...... ..	$C^{10}H^{10}O^4$	—	palmitique.........	$C^{32}H^{32}O^4$
—	caproïque	$C^{12}O^{12}O^4$	—	stéarique..........	$C^{36}H^{36}O^4$
—	œnanthylique......	$C^{14}H^{14}O^4$	—	cérotique..........	$C^{54}H^{54}O^4$
—	caprylique.........	$C^{16}H^{16}O^4$	—	mélissique	$C^{60}H^{60}O^4$

Cette série est appelée *série des acides gras*, car les espèces qu'elle renferme se rencontrent, pour la plupart, dans le règne végétal ou dans l'organisme des animaux, et on les isole par la saponification des huiles et des graisses dont ils font partie ; mais on peut les obtenir également par l'oxydation des alcools à radical C^nH^{n+1} ou de leurs aldéhydes.

Depuis l'acide formique jusqu'à l'acide stéarique, tous les termes sont distillables sans décomposition : d'un terme à l'autre le point d'ébullition diffère d'environ 18 à 20°, et il est plus élevé d'environ 40° que celui de l'alcool correspondant ;

ce point d'ébullition, ainsi que le point de fusion des acides solides, s'élève à mesure que *n* devient plus grand.

Les sels alcalins de ces acides, soumis à l'action d'un courant galvanique, se décomposent en acide carbonique et en métaux organiques, c'est-à-dire les soi-disant radicaux des alcools immédiatement inférieurs.

Ainsi l'acétate de potasse $C^4H^3KO^4$, qui se rattache à l'alcool vinique $C^4H^6O^2$, donne du méthyle C^2H^3, radical de l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$.

Le propionate de potasse $C^6H^5KO^4$, qui se rattache à l'alcool propionique $C^6H^8O^2$, donne de l'éthyle C^4H^5, radical de l'alcool vinique $C^4H^6O^2$, etc., etc.

Enfin, tous ces acides sont monobasiques et monoatomiques; leurs sels ammoniacaux, étant distillés avec de l'acide phosphorique anhydre, perdent les éléments de 4 molécules d'eau, et passent à l'état d'éthers cyanhydriques, dont le radical contient 2 molécules de carbone de moins que celui de l'alcool auquel se rattache l'acide du sel décomposé.

Exemples : l'acétate d'ammoniaque $C^4H^3(AzH^4)O^4$, dont le radical alcoolique est C^4H^5, produit le cyanure de méthyle ou éther cyanhydrique méthylique C^2H^3,C^2Az.

Le propionate d'ammoniaque $C^4H^5(AzH^4)O^4$, dont le radical alcoolique est C^6H^7, donne naissance au cyanure d'éthyle ou éther cyanhydrique C^4H^5,C^2Az, etc., etc.

Nous renvoyons à la leçon suivante l'étude des principaux *isologues* de l'acide acétique et des acides anhydres ou anhydrides.

RÉSUMÉ.

856. On peut obtenir l'*acide acétique* ordinaire ou vinaigre, soit en ajoutant successivement et à de longs intervalles du vin à du vinaigre contenu dans des tonneaux où l'air circule à la température de 30 à 35°, soit en dirigeant à travers une masse de copeaux de hêtre rouge de l'alcool très-étendu d'eau, soit en semant de la fleur du vinaigre dans un liquide alcoolique, soit enfin par la distillation du bois.

857. On rend le vinaigre beaucoup plus acide, en y ajoutant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. On découvre la fraude en faisant bouillir, pendant 20 à 30 minutes, un 1/2 gramme de fécule avec un décilitre de vinaigre suspect : si la liqueur, après s'être refroidie, ne bleuit plus par l'iode, la fraude est prouvée.

858. On obtient l'*acide acétique chimiquement pur* ($C^4H^4O^4$) en distillant du biacétate de potasse.

859. L'acide acétique pur, amené à son maximum de concentration,

cristallise au-dessous de 16°, bout à 120°, et sa vapeur est inflammable : celle-ci chauffée au rouge obscur donne naissance, entre autres produits, à de l'*acétone*.

860. Soumis à l'action du chlore, l'acide acétique échange 3 molécules de son hydrogène pour 3 molécules de chlore, sans perdre aucune de ses propriétés chimiques. C'est l'exemple le plus frappant d'un phénomène de *substitution chimique*.

861. En faisant agir de l'acide acétique sur de la litharge, on obtient l'*acétate neutre de plomb*, *ou sel de saturne* ($PbO,C^4H^3O^3+3aq$), en prismes droits rhomboïdaux, efflorescents et fusibles à 190°.

862. On prépare l'*acétate tribasique de plomb* [$(PbO)^3,C^4H^3O^3+aq$] en faisant bouillir l'acétate neutre de plomb avec de la litharge. On obtient l'*extrait de saturne*, mélange d'acétates sesquibasique et tribasique de plomb, en faisant digérer une partie de litharge dans 31/2 parties d'eau où se trouvent dissoutes 2 parties d'acétate neutre de plomb.

863. Si l'on sature l'acide acétique avec de l'oxyde de cuivre, et qu'on fasse cristalliser la liqueur, on obtient le *verdet* ou *acétate neutre de cuivre* ($CuO,C^4H^3O^3+aq$), beau sel vert efflorescent, qui donne, par la distillation, de l'acétone et de l'acide acétique très-concentré.

864. Le *vert-de-gris* est un *acétate bibasique de cuivre* [$(CuO)^2,C^4H^3O^3+6aq$], qu'on prépare en exposant à l'air des lames de cuivre mouillées avec du vinaigre. Ce sel, traité par l'eau, se décompose en trois acétates : le tribasique, le sesquibasique et le neutre ; le premier seul est insoluble.

865. En mêlant une dissolution de sulfate d'alumine avec une autre dissolution d'acétate de plomb, on obtient, par double décomposition, l'*acétate d'alumine* ($Al^2O^3,3C^4H^3O^3$) ou *le mordant de rouge des indienneurs*. Cet acétate se décompose par une longue ébullition, et l'alumine, qui devient libre, ne peut plus servir au mordançage des étoffes.

866. L'*acétate de baryte* ($BaO,C^4H^3O^3+aq$) est tantôt monohydraté, tantôt trihydraté, suivant la température à laquelle on l'a fait cristalliser. Il est très-utile dans les analyses pour le dosage des alcalis fixes.

867. En saturant l'acide acétique cristallisable par du gaz ammoniac, on obtient l'*acétate d'ammoniaque* ($AzH^3,HO,C^4H^3O^3$), dont la dissolution aqueuse portait autrefois le nom d'*esprit de Minderer*.

Ce sel, distillé brusquement, donne naissance à de l'*acétamide* = ($C^4H^5O^2Az$), et distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, il produit du *cyanure de méthyle* = (C^2H^3,C^2Az).

868. L'*acétate de soude* ($NaO,C^4H^3O^3+6aq$), ou *terre foliée minérale* des anciens chimistes, est obtenu en saturant le carbonate de soude par de l'acide acétique : ses cristaux prismatiques s'effleurissent dans l'air sec. Il peut servir à la préparation de l'acide acétique; il sert aussi comme réactif pour doser le fer à l'état de phosphate.

869. Les anciens chimistes appelaient *terre foliée de tartre*, l'*acétate de potasse* ($KO,C^4H^3O^3$) qu'on prépare en décomposant le carbonate de cette base par de l'acide acétique. Son aspect est foliacé ; il est onctueux au toucher et très-déliquescent : distillé avec de l'acide arsénieux, il donne naissance à la *liqueur fumante de Cadet*, formée en partie de *cacodyle*.

870 et **871.** L'*acide formique* ($C^2H^2O^4$) peut être préparé en oxydant

des substances sucrées ou amylacées, ou en chauffant un mélange de glycérine et d'acide oxalique. Cet acide bout à 100° et ses vapeurs sont inflammables; il réduit les oxydes d'argent et de mercure, et ramène le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure ou *calomel.*

872. De même que l'acide formique chauffé dans des tubes scellés à la lampe se dédouble en eau et en oxyde de carbone, de même ce gaz, dans les mêmes conditions, et en présence de potasse humide, se combine aux éléments de l'eau et passe à l'état d'acide formique.

873. Tous les formiates sont solubles; ils dégagent de l'acide carbonique, si on les chauffe avec un peu d'acide sulfurique concentré, et leurs dissolutions réduisent, en bouillant, les sels à base d'argent et de mercure.

874 et **875.** L'*acide propionique* ($C^6H^6O^4$) est le résultat de l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique : il cristallise en paillettes, bout à 140° et est très-déliquescent; ses sels sont tous solubles, et, traités par un acide fixe, ils dégagent l'odeur caractéristique de l'acide propionique.

876 et **877.** En soumettant de l'empois à l'action prolongée de la viande en présence de craie, on obtient le *butyrate de chaux,* d'où l'on tire l'*acide butyrique* ($C^8H^8O^4$). Cet acide bout vers 160°, sa saveur est très-âcre, son odeur rappelle le vinaigre et le beurre rance : bouilli longtemps avec de l'acide azotique, il s'oxyde et devient *acide succinique* ($C^8H^6O^8$).

Les butyrates secs sont inodores; humides, ils dégagent l'odeur du beurre; soumis à la distillation sèche, les butyrates alcalins donnent du *butyrone.*

878 et **879.** On prépare l'*acide valérique* ($C^{10}H^{10}O^4$) en oxydant l'*alcool amylique* ou *huile de pommes de terre* par le bichromate de potasse. Cet acide bout à 175° environ, il produit une tache blanche sur la langue, et il a l'odeur de la racine de valériane. Les *valérates* ont cette même odeur seulement quand ils sont humides; ceux à base alcaline ont une saveur sucrée.

880. La série des homologues de l'acide acétique, et appartenant au type C^nH^n+4O, comprend seize termes bien connus, qui peuvent être préparés par l'oxydation des alcools à radical C^nH^{n+1} ou de leurs aldéhydes : d'un terme à l'autre le point d'ébullition diffère d'environ 18 à 20°, et il est plus élevé d'environ 40° que celui de l'alcool correspondant. Tous les sels alcalins de cette série sont décomposés, par un courant galvanique, en acide carbonique et en radicaux alcooliques immédiatement inférieurs. Tous ces acides sont monobasiques, et leurs sels ammoniacaux, distillés avec de l'acide phosphorique anhydre, donnent des éthers cyanhydriques.

LVIIIe LEÇON

ISOLOGUES DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET ANHYDRIDES

SOMMAIRE. — 881. Généralités sur les acides à radical $C^nH^{n-3}O^2$, isologues de l'acide acétique. — 882. Préparation et caractères de l'*acide angélique*. — 883. Préparation et propriétés de l'*acide oléique*. — 883 *bis*. Acides à radical $C^nH^{n-5}O^2$. — 884. Généralités sur les acides à radical $C^nH^{n-9}O^2$, isologues de l'acide acétique. — 885. Préparation et propriétés de l'*acide benzoïque :* (*a*) par sublimation ; (*b*) par voie humide ; (*c*) par l'urine des herbivores. — 885 *bis*. *Synthèse de l'acide benzoïque*. — ANALOGUES DE L'ACIDE BENZOÏQUE. — 886. Préparation et propriétés de l'*acide salycilique* : (*a*) par la *salicine ;* (*b*) par l'*essence de Wintergreen*. — 886 *bis*. Généralités sur les *anhydrides*. — 887. Méthode générale de préparation des *chlorures de radicaux acides*. — 888. Préparation prompte du *chloroxyde de phosphore*. — 889. Méthode générale de préparation des anhydrides : (*a*) par les chlorures des radicaux acides ; (*b*) par le chloroxyde de phosphore. — 890. Caractères généraux des *anhydrides monoatomiques*. — 891. La découverte des *anhydrides mixtes* est une conséquence de celle des anhydrides normaux. — 892. Préparation et propriétés de l'*acide acétique anhydre* : (*a*) par le chloroxyde de phosphore ; (*b*) par le protochlorure de phosphore ; (*c*) par le chlorure de soufre. — 893. Préparation et propriétés de l'*acide benzoïque anhydre :* (*a*) par le chloroxyde de phosphore ; (*b*) par le chlorure de benzoïle et l'oxalate de potasse. — RÉSUMÉ.

Nous avons vu que le radical de l'acide acétique et de ses homologues peut être représenté par la formule générale



$$C^nH^{n-1}O^2.$$

Les isologues que nous allons étudier présentant des radicaux divers, nous les diviserons en deux séries, dont la première comprendra les acides à radical



$$C^nH^{n-3}O^2.$$

et la seconde, les acides à radical



$$C^nH^{n-9}O^2.$$

881. **Généralités sur les acides à radical** $C^nH^{n-3}O^2$. — Tous ces acides ont sensiblement les mêmes propriétés physiques que ceux examinés par nous dans la leçon précédente : aussi y remarque-t-on le même décroissement dans la volatilité et dans la solubilité à mesure que le poids atomique des termes

augmente. Ils sont tous monoatomiques, et chacun d'eux se rattache à un alcool du radical C^nH^{n-1}.

Traités par l'hydrate de potasse ou par d'autres agents d'oxydation, ils se dédoublent en acides de la série acétique ou formique. Exemple :



$$\underbrace{C^{10}H^8O^4}_{\text{Ac. angélique.}} + \underbrace{2KO,HO}_{\text{Potasse hydratée.}} = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{KO,C^6H^5O^3}_{\text{Propionate de potasse.}} + 2H.$$

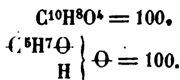
La formule de ces acides correspond à 4 volumes de vapeur, et son expression générale est $\left.\begin{matrix} C^nH^{n-3}O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O$.

Voici la liste des termes connus de cette série ; ils ne se suivent pas ; mais l'existence de ceux qui manquent ne peut être douteuse.

....	....	....	....
Acide allylique..........	$C^6H^4O^4$	....	....
—	....	Acide moringique........	$C^{30}H^{28}O^4$
—	....	—	....
— angélique.........	$C^{10}H^8O^4$	—	....
—	....	— oléique...........	$C^{36}H^{34}O^4$
— damalurique.......	$C^{14}H^{12}O^4$	—	....
—	....	—	....
— campholique.......	$C^{20}H^{18}O^4$	— érucique..........	$C^{44}H^{42}O^4$

Nous ne parlerons que des acides les plus faciles à préparer, ou les plus remarquables par la beauté de leur forme.

ACIDE ANGÉLIQUE OU SUMBULIQUE.



$$C^{10}H^8O^4 = 100.$$

$$\left.\begin{matrix} C^5H^7\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = 100.$$

882. **Préparation et caractères de l'acide angélique.** — On peut extraire cet acide de la racine d'angélique ; mais il vaut mieux le préparer avec l'essence de camomille. A cet effet, on introduit dans cette huile essentielle des fragments de potasse, et on chauffe à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'une réaction se manifeste avec dégagement d'hydrogène et élévation de température ; on retire la matière du feu, et on la dissout dans l'eau, dès qu'elle est refroidie. A l'aide d'une pipette, ou

bien au moyen d'un entonnoir à robinet, on enlève l'essence non attaquée, et ensuite on décompose la solution par de l'acide sulfurique étendu; l'acide angélique viendra surnager sous la forme d'une huile qui se figera bientôt en une masse cristalline.

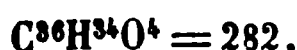
On le purifie en l'exprimant entre des doubles de papier buvard et en le soumettant à la distillation.

Lorsque l'acide angélique brut ne cristallise pas immédiatement après sa séparation, c'est une preuve que l'on a poussé trop loin l'action de la potasse, et qu'il renferme par conséquent les acides qui proviennent de son dédoublement; aussi est-il convenable d'employer de la potasse caustique ne renfermant pas un grand excès d'eau, car alors on suit mieux les différentes phases de la réaction. Pour le débarrasser des acides qui l'empêchent de cristalliser (acides acétique et propionique), on le traite par 5 à 6 fois son volume d'eau à 0°.

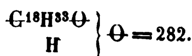
L'acide angélique cristallise en gros prismes anhydres, striés, incolores, ayant une saveur piquante et une odeur aromatique particulière; il fond à 45° et bout à 190°; peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et les huiles grasses.

Chauffé avec un excès de potasse, il dégage de l'hydrogène et il se dédouble en acides acétique et propionique. Les angélates sont tous solubles, et ils ont une tendance à passer à l'état de sous-sels lorsqu'on évapore leurs dissolutions.

ACIDE OLÉIQUE.



$$C^{36}H^{34}O^4 = 282.$$



$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{33}O \\ H \end{matrix}\right\} O = 282.$$

883. **Préparation et propriétés de l'acide oléique.** — L'acide oléique s'obtient en grande quantité comme produit accessoire dans la fabrication des bougies stéariques; mais on l'a trop impur pour songer à le faire servir de matière première dans la préparation de l'acide oléique, tel que le chimiste doit le désirer. L'huile d'amandes douces est ce qui convient le mieux pour sa préparation. On saponifie cette huile avec de la potasse ou de la soude, et l'on sépare par un acide minéral le mélange d'acides oléique et margarique; celui-ci est ensuite mis en digestion avec la moitié de son poids de massicot en poudre

fine, pendant quelques heures, pour qu'il se forme un mélange d'oléate et de margarate de plomb, qu'on abandonnera, pendant 24 heures, dans deux fois son volume d'éther; l'éther ne dissoudra que l'oléate. On décompose la solution éthérée par de l'acide chlorhydrique étendu, qui rendra libre l'acide oléique; celui-ci, restant dissous dans l'éther, surnagera le mélange; la dissolution éthérée, étant abandonnée à une évaporation spontanée, laissera pour résidu l'acide oléique. Enfin, on saponifie l'acide par un alcali, et l'on purifie le savon en le dissolvant dans l'eau, en le séparant par le sel marin et en le dissolvant de nouveau. En dernier lieu, on isole l'acide oléique à l'aide de l'acide tartrique, et l'on dessèche le produit au bain-marie.

Toutes ces manipulations ont dû nécessairement introduire dans l'acide les produits de son oxydation à l'air. Pour le purifier définitivement, M. Gottlieb conseille de le mêler avec un grand excès d'ammoniaque et de le précipiter par le chlorure de barium. On dessèche l'oléate de baryte et on le fait bouillir avec de l'alcool de force moyenne; une portion seulement du sel se dissout et cristallise par refroidissement; mais, en répétant ce même traitement, on parvient à obtenir tout le sel sous la forme de petites paillettes cristallines, tandis que l'alcool retient les impuretés.

Pour extraire l'acide oléique du sel ainsi purifié, on décompose celui-ci par l'acide tartrique, on lave le produit à l'eau, et on le sèche dans le vide.

A la température ordinaire, l'acide oléique est un liquide incolore, de consistance huileuse, sans odeur ni saveur, et, s'il est pur, sans action sur le tournesol. A environ 4° il se fige en une masse cristalline très-dure; sa dissolution alcoolique exposée au froid dépose l'acide sous la forme de fines aiguilles: on ne peut le distiller sans qu'il s'altère.

A l'état liquide, l'acide oléique absorbe facilement l'oxygène de l'air et rancit; alors il ne se fige plus par le froid. Soumis à la distillation, il se décompose en donnant naissance à plusieurs acides, entre autres à de l'acide *sébacique* ($C^{20}H^{18}O^{8}$). La présence de ce dernier composé parmi les produits de la distillation d'un corps gras est la preuve de la présence de l'acide oléique dans ce même corps gras. Par l'action de l'acide azoteux, l'acide oléique subit une transformation isomérique et devient *acide élaïdique*, très-beau corps cristallisé en lames d'une grande blancheur et fusible à 45°.

Sous l'action de l'acide azotique, il s'oxyde et donne naissance

à une multitude d'acides dont la plus grande partie appartient à la *série acétique*, et l'autre partie à la *série oxalique ;* mais on n'y remarque pas d'acide sébacique.

Enfin, lorsqu'on chauffe de l'acide oléique avec de l'hydrate de potasse et une petite quantité d'eau, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient un mélange d'acétate et de palmitate de potasse.

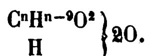


$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{4}}_{\text{Ac. oléique.}} + 2KO,HO = \underbrace{KO,C^{32}H^{31}O^{3}}_{\text{Palmitate de potasse.}} + \underbrace{KO,C^{4}H^{3}O^{3}}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2H$$

Les oléates alcalins neutres sont solides, quelques-uns cristallisables et tous solubles dans l'eau; les oléates acides sont liquides et insolubles. L'éther et l'alcool anhydre les dissolvent à froid, ce qui les distingue des stéarates et des margarates. Un grand excès d'eau les décompose en les faisant passer à l'état d'oléates acides.

883 *bis*. **Acides à radical** $C^nH^{n-5}O^2$. — C'est plutôt par esprit de classement, que pour en faire dans ce moment une étude suffisante que nous rappelons ici les acides à radical $C^nH^{n-5}O^2$, se rattachant aux alcools à radical C^nH^{n-3}. Ce groupe est peu nombreux, et la plus importante de ses espèces est l'acide sorbique, dont nous jugeons plus convenable de renvoyer l'examen à la suite de l'acide malique, ne fût-ce qu'à cause des circonstances de sa formation.

884. **Généralités sur les acides à radical** $C^nH^{n-9}O^2$. — Ces acides sont solides et cristallisés à la température ordinaire. Ils se subliment par la chaleur et sont peu solubles dans l'eau froide. Ils se rattachent aux alcools à radical C^nH^{n-7}, dont ils dérivent par oxydation; leur formule générale est



$$\left.\begin{matrix} C^nH^{n-9}O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O.$$

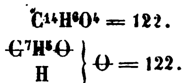
Ils sont monobasiques et on les appelle *acides aromatiques*. Plusieurs de leurs sels, soumis à l'action de la chaleur, en présence de l'hydrate de chaux ou de baryte, donnent des carbures d'hydrogène de la formule C^nH^{n-6}.

Jusqu'à présent on n'en connaît que trois :

L'acide benzoïque..............	$C^{14}H^6O^4$
— toluique.................	$C^{16}H^8O^4$
— cuminique..............	$C^{20}H^{12}O^4$

Nous ne parlerons que de l'acide benzoïque.

ACIDE BENZOÏQUE.



$$C^{14}H^{6}O^{4} = 122.$$

$$\left.\begin{matrix}C^{7}H^{5}O \\ H\end{matrix}\right\} O = 122.$$

On rencontre l'acide benzoïque dans plusieurs substances naturelles, et notamment dans le benjoin et le baume de Tolu ; on le trouve aussi dans les urines putréfiées des herbivores. Les anciens chimistes lui donnaient le nom de *fleur de benjoin*, et il était déjà connu dès le commencement du dix-septième siècle.

885. **Préparation et propriétés de l'acide benzoïque.** — *a. Par sublimation.* On prend un vase plat en fonte ou en tôle, d'un diamètre de 25 à 30 centimètres, et d'une hauteur de 5 à 6 centimètres, et l'on y répand uniformément 500 grammes de benjoin en poudre grossière; on tend sur l'ouverture du vase une feuille de papier buvard qu'on colle sur les bords; au-dessus de ce diaphragme on fixe par une ficelle, sur les bords du pot, un cône en papier épais, dont la pointe doit être fermée, et l'on dispose l'appareil sur une plaque métallique recouverte

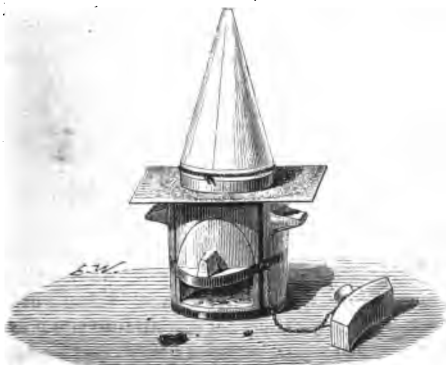


Fig. 230. Appareil sublimatoire pour la préparation de l'acide benzoïque.

d'un peu de sable, qu'on expose pendant 3 ou 4 heures à un feu modéré de charbon (*fig.* 230). Le diaphragme en papier ne livrant passage qu'aux vapeurs d'acide benzoïque, ce pro-

duit, préparé par ce procédé, doit être et il est en effet très pur.

b. Par voie humide. Suivant Scheele, on fait bouillir le benjoin en poudre avec du lait de chaux pendant quelques heures, on filtre le mélange, et après avoir concentré le liquide filtré, on en précipite l'acide benzoïque par de l'acide chlorhydrique et on purifie le produit par la sublimation ou par la dissolution dans l'eau bouillante.

c. Par l'urine des herbivores. Quand on a concentré par évaporation l'urine des mammifères herbivores, et notamment celle du cheval, si l'on y verse de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité cristallin d'acide hippurique ($C^{18}H^9AzO^6$) qui, chauffé avec de l'acide sulfurique, se convertit en acide benzoïque. Préparé par ce procédé, l'acide benzoïque a une odeur urineuse assez désagréable qu'on amoindrit notablement, quand on ne la fait pas disparaître, en le sublimant avec un peu de benjoin.

Nous verrons plus tard que s'il y a de l'acide hippurique dans les urines, c'est qu'il y a de l'acide benzoïque dans les aliments, ou bien des substances capables de le devenir, telles que acide quinique ($C^{14}H^{12}O^{14}$) ou quinates.

L'acide benzoïque cristallise en lamelles ou en aiguilles soyeuses, flexibles et brillantes; il fond à 120°, se sublime à 145° et bout à 139°. Il n'a point d'odeur, et si celui qui a été extrait du benjoin par sublimation présente une légère odeur de vanille, c'est qu'il contient une trace d'une huile essentielle.

La densité de sa vapeur est 4,27. Sa formule correspond à quatre volumes de vapeur; il est peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'éther et l'alcool; introduit dans l'économie animale, il se transforme en *acide hippurique*, comme son homologue, l'*acide toluique*, placé dans les mêmes conditions, se transforme en *acide tolurique*.

Quand on distille à une température élevée un mélange formé d'une partie d'acide benzoïque et de trois parties de chaux, on obtient de la *benzine* ($C^{12}H^6$).

L'acide benzoïque, traité par un excès d'acide nitrique bouillant aussi longtemps qu'il se dégage du bioxyde d'azote, passe à l'état d'*acide nitrobenzoïque* ($C^{14}H^5(AzO^4)O^4$) qui se dépose dans la liqueur refroidie, et qu'on purifie en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau.

Si l'on introduit, dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant porté à la température de 50 à 60°, de petites portions d'acide benzoïque fondu, et, dès que la disso-

lution est complète, si l'on chauffe doucement jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler, et qu'ensuite on y ajoute de l'eau, après l'avoir laissé refroidir, il se séparera des flocons jaunâtres qui blanchiront par des lavages continués tant que l'eau sort acide. Ces flocons sont de l'acide *binitrobenzoïque* ($C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4$), qu'on pourra réduire à l'état cristallin par des dissolutions réitérées dans l'alcool.

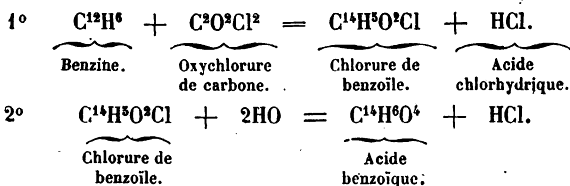
La plupart des benzoates sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur solution aqueuse donne un précipité cristallin d'acide benzoïque, quand on y verse un acide minéral énergique.

Soumis à la distillation sèche, les benzoates alcalins et terreux donnent plusieurs carbures d'hydrogène parmi lesquels on trouve de la benzine.

Le benzoate d'ammoniaque, distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, produit du *benzonitryle* ou *cyanure de phényle* ($C^{12}H^5,C^2Az$).

Les benzoates alcalins, et spécialement celui d'ammoniaque, sont employés dans l'analyse pour séparer le peroxyde de fer du protoxyde. Le benzoate neutre d'ammoniaque passe avec une grande facilité à l'état de bibenzoate, en perdant de l'ammoniaque.

885 *bis*. **Synthèse de l'acide benzoïque.** — En dirigeant de la vapeur de benzine dans de l'oxychlorure de carbone contenu dans un récipient refroidi, on obtient du chlorure de benzoyle, qui par l'eau se décompose en acide benzoïque.



1° $\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^2O^2Cl^2}_{\text{Oxychlorure de carbone.}} = \underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{HCl.}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$

2° $\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + HCl.$

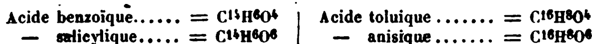
(HARNITZ HARNITZKY.)

ANALOGUES DE L'ACIDE BENZOÏQUE.

Il existe des acides (salicylique, anisique, cinnamique) qui, par l'ensemble de leurs caractères physiques et de leurs propriétés chimiques, présentent une grande analogie avec les aci-

des de la série précédente. En effet, ils sont solides et cristallisés, sublimables et peu solubles dans l'eau froide.

L'*acide cinnamique* ($C^{18}H^8O^4$) donne souvent naissance, dans ses réactions, à de l'acide benzoïque. D'un autre côté, entre la composition des acides *salicylique* et *anisique* et celle des acides *benzoïque* et *toluique*, il existe la même relation qu'entre l'acide azoteux et l'acide azotique.



Acide benzoïque......	$= C^{14}H^6O^4$	Acide toluique	$= C^{16}H^8O^4$
— salicylique.....	$= C^{14}H^6O^6$	— anisique	$= C^{16}H^8O^6$

Considérer ces acides comme appendice de la série précédente, c'est élargir l'histoire des acides monobasiques.

Nous ne parlerons que de l'acide salicylique, à cause de la facilité avec laquelle on peut se le procurer, non sans faire remarquer cependant qu'il y aurait beaucoup de raisons pour considérer ce dernier acide comme de nature polyatomique, et se rattachant par conséquent à des alcools tout autres que ceux auxquels nous avons rattaché les acides étudiés par nous jusqu'à ce moment.

Nous considérons donc l'acide salicylique, comme un terme de transition entre les acides monoatomiques et les acides polyatomiques.

ACIDE SALICYLIQUE.



$$C^{14}H^6O^6 = 126$$

886. **Préparation et propriétés de l'acide salycilique.** — *a. Par la salicine.* On fond de la potasse dans une bassine d'argent, et l'on y introduit de la salicine par petites portions, en agitant le mélange : il faut avoir soin d'entretenir un excès de potasse, et de ne pas chauffer trop fort. La masse se boursoufle et dégage beaucoup d'hydrogène : une fois refroidie, on la dissout dans l'eau et on la traite par de l'acide chlorhydrique, qui met en liberté une forte quantité d'*acide salicylique,* qu'on purifie par des cristallisations successives dans l'eau.

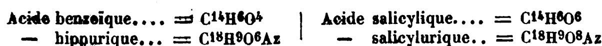
b. Par l'essence de Wintergreen des parfumeurs. Il suffit de faire bouillir cette essence (huile de *gaultheria procumbens*) pendant quelques instants avec une solution de potasse caustique, et de verser ensuite de l'acide chlorhydrique dans la solution refroidie, pour obtenir encore un abondant dépôt d'acide salicylique.

Lorsqu'on fait cristalliser l'acide salicylique dans l'alcool, on l'obtient sous la forme de prismes assez volumineux. Il fond à 158°, et il se sublime en aiguilles très-déliées et très-brillantes; c'est encore sous cette même forme qu'il se dépose d'une solution aqueuse, à cela près que les aiguilles sont très-longues. La solution aqueuse prend une couleur d'encre par l'addition d'un sel à base de peroxyde de fer.

L'acide nitrique fumant transforme à froid l'acide salicylique en acide nitro-salicylique ($C^{14}H^5(AzO^4)O^6 + 2$ aq).

Les salicylates sont, pour la plus grande partie, solubles et cristallisables.

Lorsqu'on ingère de l'acide salicylique, peu à peu, jusqu'à atteindre la dose de 6 à 8 grammes, on éprouve un bruit aux oreilles, et un sens de stupeur : les urines renferment de l'acide *salicylurique*, ayant avec l'acide salicylique les mêmes relations que celles qui existent entre l'acide hippurique et l'acide benzoïque. (BERTAGNINI.)



Acide benzoïque....	$= C^{14}H^6O^4$	Acide salicylique....	$= C^{14}H^6O^6$
— hippurique...	$= C^{18}H^9O^6Az$	— salicylurique..	$= C^{18}H^9O^8Az$

Les salicylates alcalins noircissent à l'air, et donnent, par la distillation sèche, du *phénol* ($C^{12}H^6O^2$).

Tous les salicylates ont pour formule :

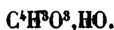


$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ M \end{matrix}\right\} 2O$$

ACIDES MONOBASIQUES ANHYDRES OU ANHYDRIDES MONOBASIQUES.

886 *bis*. **Généralités sur les anhydrides.** — Sans les idées des unitaires sur la constitution des acides, la découverte des anhydrides monobasiques, que l'on doit à Gerhardt, serait peut-être encore à faire.

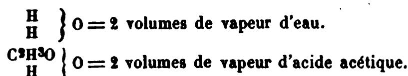
En effet, la formule dualistique de l'acide acétique, par exemple,



$$C^4H^3O^3,HO.$$

ne pourra jamais expliquer pourquoi cet acide ne se déshydrate pas, soit qu'on le distille, soit qu'on le soumette à l'action des corps déshydratants.

L'explication découle, au contraire, d'une manière très-simple de la formule des unitaires, qui assimile l'acide acétique à une molécule d'eau, dont la moitié de l'hydrogène est remplacée par le radical acétyle C^2H^3O.

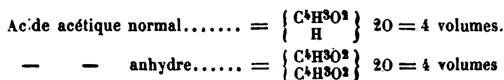

$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = 2$ volumes de vapeur d'eau.

$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O = 2$ volumes de vapeur d'acide acétique.

Par la comparaison de ces deux formules, on voit qu'il est impossible de tirer de l'eau de l'acide acétique, puisqu'il ne contient que la moitié de l'hydrogène qui serait nécessaire pour former deux volumes de vapeur d'eau : donc on ne peut pas le déshydrater.

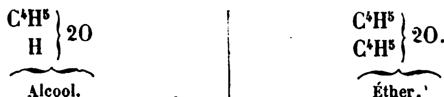
Le raisonnement reste le même, si l'on double les formules et si les groupes moléculaires que l'on considère représentent 4 volumes de vapeur, et non 2.

Pour obtenir un anhydride avec un acide monobasique, il faudrait remplacer l'hydrogène de cet acide par une seconde molécule de radical : effectivement, si dans l'acide acétique normal, que nous représentons par 4 volumes, afin de ne pas altérer la valeur des symboles adoptés dans ces leçons, on remplace la molécule d'hydrogène par une molécule d'acétyle, on aura l'acide acétique anhydre.


Acide acétique normal....... $= \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O = 4$ volumes.

— — anhydre...... $= \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} 2O = 4$ volumes

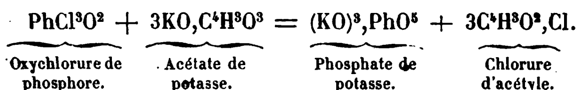
d'où la conséquence que la génération des anhydrides serait du même ordre que la génération de l'éther :


$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} 2O$ Alcool. | $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O.$ Éther.

Mais, pour confirmer ces théories, il faut avoir des corps binômes, pouvant changer leur radical acide pour de l'hydrogène : ces corps binômes sont les *chlorures de radicaux acides*, dont nous allons faire connaître la méthode générale de préparation.

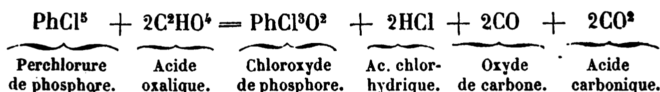
887. **Méthode générale de préparation des chlorures**

de radicaux acides. — Toutes les fois qu'on soumet à la distillation un mélange d'une molécule d'oxychlorure de phosphore et de trois molécules d'un sel organique et monoatomique alcalin (207), on obtient le chlorure du radical acide du sel. Voici un exemple :



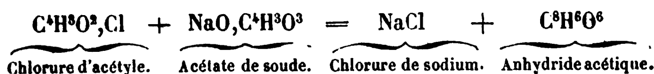
Selon M. Heintz, l'oxychlorure de phosphore peut être remplacé par le bichlorure de soufre (SCl), et, selon M. Béchamp, on peut arriver au même résultat en faisant agir le protochlorure de phosphore sur les acides monoatomiques bien secs.

888. **Préparation prompte de l'oxychlorure ou chloroxyde de phosphore devant servir à celle des chlorures de radicaux acides.** — Nous avons vu (207) que le perchlorure de phosphore abandonné à l'air passe à l'état d'oxychlorure, mais peu à peu, et la préparation de ce dernier produit, par un pareil procédé, ne peut convenir dans les laboratoires. Gerhardt nous a laissé un procédé pour en préparer en peu de temps de grandes quantités, et qui consiste à distiller deux parties de *perchlorure de phosphore* avec une partie d'*acide oxalique parfaitement desséché*.

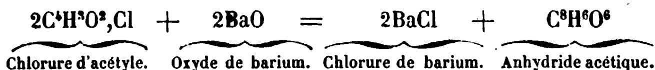


On obtient de cette manière un liquide incolore, très-limpide, fumant, ayant une densité de 1,7, à 12°, et entrant en ébullition entre 112 et 115°; mis en contact avec l'eau, il tombe au fond, et se dissout ensuite en développant beaucoup de chaleur et en se décomposant en acides chlorhydrique et phosphorique.

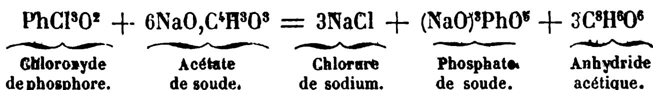
889. **Méthode générale de préparation des anhydrides.** — *a. Par les chlorures des radicaux acides.* Lorsqu'on distille une molécule de chlorure de radical acide avec une molécule d'un sel alcalin bien sec, contenant le même radical, on obtient un anhydride. Exemple :



On peut aussi distiller un équivalent d'un chlorure de radical acide avec un équivalent d'oxyde de barium. Le métal passe à l'état de chlorure et son oxygène acidifie le radical. (Gal.) Exemple :



b. *Par l'intervention directe du chloroxyde de phosphore à la place du chlorure de radical acide.* Nous avons vu (887) qu'en distillant une molécule de chloroxyde de phosphore avec trois molécules d'un sel alcalin, on obtient le chlorure du radical de l'acide du sel. Il est évident que si l'on double la proportion du sel alcalin, le chlorure de radical qui se forme pourra réagir sur l'excès du sel et donner naissance à l'anhydride ; ainsi



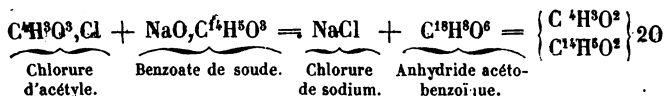
Par ce dernier procédé, la réaction parcourt deux phases :
Dans la première, formation du chlorure de radical acide ;
Dans la seconde, formation de l'anhydride.

890. — **Caractères généraux des anhydrides monoatomiques.** — Les anhydrides sont généralement volatils, tantôt solides, tantôt liquides, sans action sur le tournesol, solubles dans l'éther ; l'alcool les dissout également, mais peu à peu, et il les fait passer à l'état d'éthers composés : ils sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, et se convertissent plus ou moins rapidement en acides normaux sous l'influence de ce liquide ; les alcalis déterminent promptement cette transformation ; au contact de l'ammoniaque, ils donnent naissance à un amide, et, chauffés avec du perchlorure ou du protochlorure de phosphore, ils reproduisent le chlorure du radical dont ils dérivent.

ANHYDRIDES MIXTES.

891. **La découverte des anhydrides mixtes est une con-**

séquence de celle des anhydrides normaux. — Si l'on obtient un anhydride normal, en remplaçant la molécule d'hydrogène d'un acide par une molécule de radical de ce même acide, on doit obtenir un anhydride mixte en mettant à la place de l'hydrogène un radical appartenant à un autre acide. Exemple :

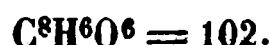


$$\underbrace{C^4H^3O^3,Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{NaO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de soude.}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{C^{18}H^8O^6}_{\text{Anhydride acéto-benzoïque.}} = \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} 2O$$

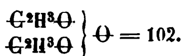
On voit donc que les anhydrides dits *mixtes* renferment deux radicaux acides différents, mais que leur constitution est la même que celle des anhydrides normaux.

Les uns et les autres ont les mêmes propriétés chimiques, à cela près que les anhydrides mixtes se décomposent par la chaleur en deux anhydrides normaux.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE OU ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE.



$$C^8H^6O^6 = 102.$$



$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O = 102.$$

892. **Préparation et propriétés de l'acide acétique anhydre.** — *a. Par le chloroxyde de phosphore.* On introduit dans une cornue tubulée de l'acétate de potasse fondu, et à l'aide d'un tube effilé fixé dans la tubulure, on y fait arriver goutte à goutte du chloroxyde de phosphore; le mélange se chauffe assez pour que, sans intervention de chaleur extérieure, un liquide passe dans le récipient. Ce liquide, qui est de l'acide acétique anhydre, doit être redistillé trois ou quatre fois sur de l'acétate de potasse fondu : finalement on rectifie le produit seul, en rejetant la petite quantité de liquide qui passe avant 137°,5, et en recueillant ce qui distille à cette même température. Par ce procédé, on obtient environ 100 grammes d'acide acétique anhydre pur, si l'on emploie 400 grammes d'acétate de potasse et 150 grammes de chloroxyde de phosphore.

b. Par le protochlorure de phosphore. On fait arriver goutte à goutte une partie de protochlorure de phosphore sur deux parties et demie d'acétate de potasse fondu; il distille d'abord, sans qu'on ait besoin de chauffer, du chlorure d'acétyle mélangé

d'un peu de protochlorure de phosphore; on récueille ainsi, en chlorure d'acétyle, la moitié environ du protochlorure; mais si l'on chauffe, il distille de l'acide acétique anhydre dont la quantité correspond au tiers du protochlorure employé. Une rectification sur de l'acétate de potasse le donne pur.

c. Par le chlorure de soufre. Suivant M. Schutzenberger, par l'action du chlorure de soufre (ClS) sur l'acétate de soude sec, on donne lieu à la réaction suivante.



$$2C^4H^3NaO^4 + 2ClS = 2C^4H^3O^3 + SO^2 + S + 2ClNa.$$

Cette réaction pourrait être utilisée avec avantage pour la préparation de l'acide acétique anhydre, tant elle est nette.

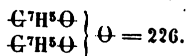
L'acide acétique anhydre, ou l'anhydride acétique, se présente sous la forme d'un liquide parfaitement incolore, très-mobile, très-réfringent, d'une odeur extrêmement forte, analogue à celle de l'acide acétique hydraté, mais plus vive, et rappelant en même temps celle des fleurs d'aubépine : sa densité à 20°,5 est égale à 1,073, c'est-à-dire sensiblement la même que celle de l'acide acétique hydraté au maximum de densité. Il bout d'une manière constante à 137°,5, sous la pression de 750 millimètres. Sa vapeur irrite vivement les yeux.

L'anhydride acétique ne se mélange pas immédiatement avec l'eau; lorsqu'on le verse dans ce liquide, il tombe au fond sous la forme de gouttes oléagineuses qui finissent par se dissoudre si l'onagite le mélange pendant quelque temps, ou si on le chauffe légèrement.

ACIDE BENZOÏQUE ANHYDRE OU ANHYDRIDE BENZOÏQUE.



$$C^{28}H^{10}O^6 = 226.$$



$$\left.\begin{matrix} Ꞓ^7H^5Θ \\ Ꞓ^7H^5Θ \end{matrix}\right\} Θ = 226.$$

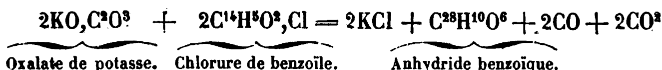
893. **Préparation et propriétés de l'acide benzoïque anhydre.** — *a. Par le chloroxyde de phosphore.* On introduit dans un ballon la quantité de chloroxyde que l'on veut transformer, et l'on y verse peu à peu plus de cinq fois son poids de benzoate de soude en poudre fine, en ayant soin d'agiter constamment, puis on place le ballon dans un bain de sable chauffé à 150°. L'opération est achevée quand le mélange n'a plus

l'odeur du chlorure de benzoïle. On lave le produit à l'eau froide additionnée d'un peu de carbonate de soude ou d'ammoniaque caustique, et on le fait cristalliser dans l'alcool, ou bien encore on le distille.

b. Par le chlorure de benzoïle et l'oxalate de potasse. On introduit dans un ballon parties égales de chlorure de benzoïle et d'oxalate de potasse en poudre fine et bien sec, et on le chauffe sur une lampe à alcool en lui imprimant un mouvement continuel de rotation, jusqu'à ce que l'odeur de chlorure de benzoïle ait disparu. On laisse refroidir, on délaye la masse dans de l'eau froide légèrement ammoniacale, et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

La formation de l'acide benzoïque anhydre est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

$$\underbrace{2KO,C^2O^3}_{\text{Oxalate de potasse.}} + \underbrace{2C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} = 2KCl + \underbrace{C^{28}H^{10}O^6}_{\text{Anhydride benzoïque.}} + 2CO + 2CO^2$$



L'anhydride benzoïque se présente sous la forme de prismes obliques insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et l'éther; il est fusible à 42°, et distille à 310°. Par l'ébullition, l'eau le transforme en acide benzoïque normal, et l'ammoniaque en benzamide et en benzoate d'ammoniaque.

RÉSUMÉ.

881. Les acides isologues de l'acide acétique et à radical $C^nH^{n-3}O^2$ sont monoatomiques, et ils se rattachent à un alcool du radical C^nH^{n-1}; les agents d'oxydation les dédoublent en acide de la série acétique.

882. On prépare l'*acide angélique* ou *sumbulique* ($C^{10}H^8O^4$) en soumettant l'essence de camomille à l'action de la potasse. Cet acide cristallise en gros prismes odorants fusibles à 45° et distillant à 190°. Par l'action d'un excès de potasse, il se dédouble en acide acétique et en acide propionique.

883 et **883** *bis*. L'*acide oléique* ($C^{36}H^{34}O^4$) le moins impur est celui que l'on tire de l'huile d'amandes douces au moyen de la saponification. Cet acide, toujours liquide à la température ordinaire, se fige à 4° et cristallise en fines aiguilles lorsqu'il se dépose d'une dissolution alcoolique refroidie. Il s'oxyde à l'air et perd la propriété de se figer; à la distillation sèche, il produit de l'*acide sébacique* ($C^{20}H^{18}O^8$); l'hyponitride le métamorphose en un corps isomère, l'*acide élaïdique;* chauffé avec de l'hydrate de potasse, il se dédouble en acide acétique et en acide palmitique.

884. Les acides isologues de l'acide acétique et à radical $C^nH^{n-9}O^2$ sont monoatomiques, et se rattachent aux alcools à radical C^nH^{n-7}.

ils sont tous cristallisables, volatils et odoriférants. Sous l'action des terres alcalines et de la chaleur, ils donnent naissance à des carbures d'hydrogène de la formule C^nH^{n-6}.

885. On peut obtenir l'*acide benzoïque* ($C^{14}H^6O^4$), soit par voie sèche en chauffant du benjoin, soit par voie humide en faisant bouillir du benjoin avec du lait de chaux, soit par le dédoublement de l'acide hippurique ($C^{18}H^9AzO^6$) fourni par l'urine du cheval. L'acide benzoïque fond à 120°, se sublime à 145° et bout à 139°. Ingéré, il passe à l'état d'acide hippurique ; distillé avec de la chaux, il donne de la *benzine* ($C^{12}H^6$) ; traité par l'acide nitrique à différents degrés de concentration, il passe à l'état d'acide *nitrobenzoïque* ($C^{14}H^5(AzO^4,O^4)$ et d'acide *binitrobenzoïque* ($C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4$).

885 *bis*. La vapeur de benzine ($C^{12}H^6$) en agissant sur l'oxychlorure de carbone ($C^2O^2Cl^2$) donne naissance à du chlorure de benzoïle ($C^{14}H^5O^2Cl$) qui au contact de l'eau produit de l'acide benzoïque ($C^{14}H^6O^4$).

886. Lorsqu'on fond de la *salicine* avec de la potasse, ou lorsqu'on fait bouillir une dissolution de cet alcali avec de l'*essence de Wintergreen*, on obtient l'*acide salicylique* ($C^{14}H^6O^6$), corps cristallisable et fusible à 158°, dont la dissolution noircit en y introduisant un sel à base de peroxyde de fer ; l'acide nitrique fumant le change en acide *nitrosalicylique* ($C^{14}H^5(AzO^4)O^6+2aq$) : introduit dans l'économie vivante, il passe à l'état d'*acide salicylurique* ($C^{18}H^9AzO^8$).

886 *bis*. Malgré la formule dualistique qui représente les acides monobasiques comme des corps hydratés (A,HO), on n'est jamais parvenu à les rendre anhydres par les procédés ordinaires de déshydratation. La formule unitaire de ces acides $\left(\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} nO\Big)$ apprend que si l'on remplace H par R, *l'acide devient anhydre* de la même manière qu'un alcool devient un éther. On opère ce remplacement au moyen des *chlorures de radicaux organiques* $\left(\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\right)$.

887. En distillant un mélange d'un équivalent de chloroxyde de phosphore ($PhCl^3O^2$) et de 3 équivalents d'un sel organique monoatomique et alcalin, on obtient le chlorure du radical acide du sel. Le chloroxyde peut être remplacé par le protochlorure de phosphore ($PhCl^3$) ou par le bichlorure de soufre (SCl).

888. On obtient promptement le *chloroxyde de phosphore*, quand on distille un mélange d'une partie d'acide oxalique sec et de deux parties de perchlorure de phosphore.

889. Toutes les fois qu'on distillera un mélange d'une molécule de chlorure d'un radical acide et d'une molécule d'un sel alcalin organique, ou d'oxyde de barium ; ou bien un mélange d'une molécule de chloroxyde de phosphore et de six molécules du même sel, on obtiendra un *anhydride*.

890. Les *anhydrides monoatomiques* sont amenés à l'état d'acides normaux par l'eau et par les alcalis ; avec l'ammoniaque ils engendrent des *amides*, et chauffés avec du protochlorure de phosphore, ils reproduisent le chlorure du radical dont ils dérivent.

891. On obtient des *anhydrides mixtes* en traitant un sel organique alcalin avec un chlorure dont le radical n'est pas le même que celui de

l'acide contenu dans le sel. Les anhydrides mixtes ont les mêmes propriétés fondamentales que les anhydrides ordinaires, à cela près que la chaleur les dédouble en anhydrides normaux.

892. L'*anhydride acétique* ($C^8H^6O^6$) est le produit de l'action du chloroxyde ou du protochlorure de phosphore ou du chlorure de soufre sur l'acétate de potasse fondu. C'est un liquide qui bout à 137°,5 et que l'eau transforme en acide acétique normal.

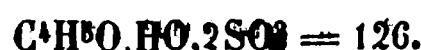
893. En distillant du chlorure de benzoïle et de l'oxalate de potasse, ou bien en faisant agir du chloroxyde de phosphore sur le benzoate de soude, on obtient l'*anhydride benzoïque* ($C^{18}H^8O^6$), qui est un corps cristallisé en prismes obliques fusibles à 42° et distillant à 310°. L'eau l'hydrate, et l'ammoniaque le fait passer à l'état de *benzamide*.

LIXe LEÇON

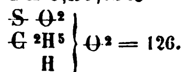
ACIDES VINIQUES. — ÉTHERS SIMPLES ET ÉTHERS HALOÏDES

SOMMAIRE. — 894. Préparation et propriétés de l'*acide sulfovinique*. — 895. Acide sulfovinique considéré comme type : sa constitution. — 896. *Isomères* de l'acide sulfovinique : (*a*) *acide iséthionique ;* (*b*) *acide parathionique ;* (*c*) *acide althionique*. — 897. Comment on distingue les sulfovinates de leurs isomères. — HOMOLOGUES DE L'ACIDE SULFOVINIQUE. — 898. Préparation et propriétés de l'*acide sulfométhylique*. — 899. Préparation et propriétés de l'*acide sulfamylique*. — ÉTHERS SIMPLES. — 900. Préparation de l'*éther sulfurique* et ses propriétés. — 901. Essai pour découvrir l'acidité de l'éther. — 902. Éther considéré comme type : sa constitution. — 902 *bis*. *Éthers mixtes*. — 902 *ter*. Préparation et propriétés de l'*éther sulfhydrique* ou *éther du soufre*. — HOMOLOGUES DE L'ÉTHER SULFURIQUE. — 903. Préparation et propriétés de l'*éther méthylique*. — 903 *bis*. Procédé de préparation et propriétés de l'*éther amylique*. — ÉTHERS HALOÏDES, OU HALO-ÉTHERS. — 904. Préparation de l'*éther chlorhydrique*. — 905. Propriétés de l'éther chlorhydrique. — 906. Éther chlorhydrique considéré comme type : sa constitution. — 907. Préparation et propriétés de l'*éther bromhydrique*. — 908. Préparation et propriétés de l'*éther iodhydrique*. — 909. Importance particulière de l'éther iodhydrique. — 910. Action des métaux, et notamment du zinc, sur l'éther iodhydrique : (*a*) préparation et propriétés de l'*hydrure d'éthyle ;* (*b*) préparation et propriétés de l'*éthyle ;* (*c*) préparation et propriétés du *zinc-éthyle*. — 911. Considérations générales sur les produits de l'action réciproque du zinc et des iodures de radicaux alcooliques, et sur l'association de ces radicaux avec les éléments minéraux.

ACIDE SULFOVINIQUE.



$$C^4H^5O,HO,2SO^3 = 126.$$



$$\left.\begin{matrix} S\,O^2 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 126.$$

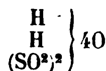
894. Préparation et propriétés de l'acide sulfovinique.

— Nous avons déjà dit que, par leur contact réciproque, l'*alcool absolu* et l'acide sulfurique donnent naissance à de l'*acide sulfovinique*. Nous avons même indiqué comment on isole cet acide (837).

Dans les laboratoires on se sert d'alcool très-concentré, auquel on ajoute peu à peu son poids d'acide sulfurique, en évitant, autant que possible, une forte élévation de température. L'acide sulfovinique, jusqu'à présent, n'a pas encore été obtenu à l'état cristallisé. Il est toujours sous la forme d'un sirop incolore, très-aigre, soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'eau, mais point dans l'éther. On ne peut pas le conserver, et lorsqu'on le chauffe, étant concentré, il donne de l'éther et de l'acide sulfurique étendu; une forte chaleur le charbonne et donne lieu à un dégagement de gaz hydrogène bicarboné et de gaz acide sulfureux. Si l'acide sulfovinique n'était pas concentré, il produirait, étant soumis à l'ébullition, de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Tous les sulfovinates sont solubles, et, en général, ils ont un aspect nacré et sont gras au toucher. Leurs dissolutions se décomposent par l'ébullition. Les sulfovinates, mêlés à de l'acide sulfurique additionné d'un quart d'eau et chauffés, donnent de l'alcool. A l'exception des sulfovinates de potasse et d'ammoniaque qui sont anhydres, tous les autres renferment 2 ou 4 équivalents d'eau d'hydratation.

895. **Acide sulfovinique considéré comme type : sa constitution.** — Ce que nous avons dit de l'aldéhyde considéré comme type (849) est applicable à l'acide sulfovinique. Ce composé est le type de tous les acides provenant de l'action des acides polyatomiques sur les différents alcools. Les acides viniques appartiennent au type eau, représenté par un groupement de 4 molécules $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}4O$. Ils doivent être considérés comme un acide normal, dont la moitié de l'hydrogène a été remplacée par le groupe moléculaire qu'il a emprunté à l'alcool sur lequel il a agi. En attribuant donc à l'acide sulfurique, qui est biatomique, la formule



$$\left.\begin{matrix}H\\H\\(SO^2)^2\end{matrix}\right\}4O$$

celle de l'acide sulfovinique sera



$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ (SO^2)^2 \end{matrix}\right\} 4O$$

On voit que $(SO^2)^2$ remplace H^2, et qu'avec un acide monoatomique, l'acide acétique, par exemple, $\left(\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O\right)$ il est impossible d'obtenir un acide vinique, puisque le radical alcoolique remplacerait la totalité et non la moitié de l'hydrogène. Au surplus, on n'est jamais parvenu à préparer des *acides viniques* qu'avec des acides polyatomiques.

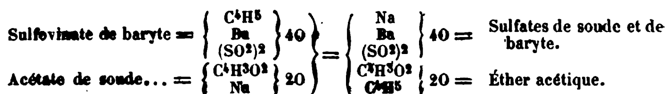
ISOMÈRES DE L'ACIDE SULFOVINIQUE

896. **Isomères de l'acide sulfovinique.** — *a. Acide iséthionique.* Quand on dirige lentement dans de l'alcool absolu, refroidi par un mélange de sel marin et de glace, des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, jusqu'à ce que le liquide ait pris l'aspect d'une huile jaunâtre, puis, qu'on y ajoute brusquement de l'eau pour le faire bouillir ensuite, il s'y forme une certaine quantité d'*acide iséthionique*; en saturant la masse liquide par du carbonate de baryte, il se dépose une grande quantité de sulfate de cette base, tandis que l'iséthionate reste dissous. Ce sel, traité convenablement par l'acide sulfurique, met en liberté l'acide iséthionique $C^4H^6S^2O^8$. (MAGNUS.)

b. Acide parathionique. En faisant bouillir une dissolution aqueuse de sulfovinate de baryte, on observe qu'elle dépose du sulfate de baryte et qu'elle devient acide. Si, après avoir séparé le dépôt, on sature la liqueur filtrée avec du carbonate de baryte, on obtiendra un sel dont la composition sera la même que celle du sulfovinate de cette base. Ce nouveau sel résiste à l'ébullition; quand on le calcine, il ne se boursoufle pas comme l'iséthionate, mais il émet des vapeurs d'*huile de vin pesante*, prend feu et brûle tranquillement. L'acide parathionique n'a pas encore été isolé. (GERHARDT.)

c. Acide althionique. Lorsqu'on chauffe de l'alcool avec un excès d'acide sulfurique, jusqu'au moment où il se dégage du gaz oléifiant, il se forme de l'acide althionique qu'on peut séparer à l'état d'althionate de baryte. (RÉGNAULT.)

897. Comment on distingue les sulfovinates de leurs isomères. — Ni l'aspect ni l'analyse ne permettent de distinguer les sulfovinates de leurs isomères. Voici une réaction qui ne peut laisser le moindre doute. Quand on distille un mélange équiatomique d'un sulfovinate et d'un sel organique alcalin, on obtient un éther composé renfermant l'acide du sel organique employé. Exemple :



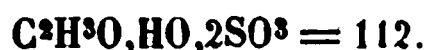
Sulfovinate de baryte = $\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ Ba \\ (SO^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4$; Acétate de soude... = $\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2$ = $\left\{\begin{matrix} Na \\ Ba \\ (SO^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4$ = Sulfates de soude et de baryte. $\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2$ = Éther acétique.

Les isomères des sulfovinates ne donnent pas lieu à une pareille réaction. (BERTHELOT.)

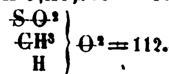
HOMOLOGUES DE L'ACIDE SULFOVINIQUE

L'homologie des acides viniques dépendant du radical alcoolique constitutif de chaque acide, on voit de suite qu'il existera autant d'homologues de l'acide sulfovinique qu'il existe d'homologues de l'alcool vinique (alcool ordinaire). En suivant notre habitude, nous nous bornerons à l'examen des acides viniques qui dérivent des alcools les plus communs.

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE OU ACIDE MÉTHYL SULFURIQUE.



$$C^2H^3O,HO,2SO^3 = 112.$$



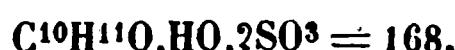
$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 112.$$

898. Préparation et propriétés de l'acide sulfométhylique. — On obtient facilement l'acide sulfométhylique en mélangeant une partie d'esprit-de-bois (alcool méthylique) avec deux parties d'acide sulfurique concentré ; la masse s'échauffe et se prend quelquefois en cristaux par l'évaporation spontanée. On sature cette masse par du carbonate de baryte ; on filtre, et la liqueur filtrée, soumise à l'évaporation dans le vide, dépose de belles lames nacrées de sulfométhylate de baryte ($C^2H^3O,BaO,2SO^3 + aq$) : en décomposant avec précaution ce sel par l'acide sulfurique, on obtient l'acide sulfométhylique, qui,

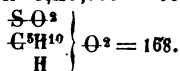
concentré dans le vide, cristallisera en aiguilles incolores, très-solubles dans l'eau et l'alcool et facilement altérables.

Tous les méthyl-sulfates sont très-solubles. Ceux à base alcaline, soumis à la distillation sèche, donnent beaucoup de sulfate de méthyle (C^2H^3O,SO^3), et ils laissent un résidu de sulfate alcalin.

ACIDE SULFAMYLIQUE OU ACIDE AMYL-SULFURIQUE.



$$C^{10}H^{11}O,HO,2SO^3 = 168.$$



$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ C^5H^{10} \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 168.$$

899. Préparation et propriétés de l'acide sulfamylique. — Lorsqu'on met en contact parties égales d'huile de pommes de terre (alcool amylique) et d'acide sulfurique concentré, la température du mélange s'élève, et la réaction s'accomplit, sans qu'on ait besoin de chauffer, si l'on abandonne assez longtemps le mélange à lui-même. En saturant par du carbonate de baryte le mélange étendu d'eau, on obtient du sulfate de baryte insoluble et du sulfamylate ($C^{10}H^{11}O,BaO,2SO^3 + 2$ aq) en dissolution qui, concentré dans le vide, se présentera à l'état de tables rhomboïdales ou de feuillets nacrés très-brillants. La dissolution aqueuse de ce sel, traitée convenablement par l'acide sulfurique, dépose du sulfate de baryte et met en liberté l'acide sulfamylique, que l'évaporation dans le vide réduira à l'état d'un sirop incolore très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, d'une saveur acide et amère, et facilement décomposable.

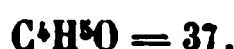
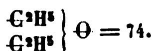
Les sulfamylates sont généralement cristallisés, gras au toucher, solubles dans l'eau, et la plupart dans l'alcool; tous sont doués d'une saveur plus ou moins amère, et presque tous hydratés. Leurs dissolutions aqueuses ne sont pas stables.

Soumis à la distillation sèche, ils se décomposent, laissent un sulfate mêlé de charbon, et dégagent plusieurs gaz et des huiles parmi lesquelles figure l'*amylène* ($C^{10}H^{10}$).

Comme les acides viniques sont généralement difficiles à conserver, on préfère, dans les laboratoires, préparer leurs sels, d'où on tire l'acide au besoin.

ÉTHERS SIMPLES

ÉTHER SULFURIQUE OU VINIQUE (OXYDE D'ÉTHYLE).

$$C^4H^5O = 37.$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = 74.$$

La découverte de l'éther sulfurique ordinaire paraît remonter à l'année 1540 : elle est attribuée à Valérius Cordus.

900. Préparation de l'éther sulfurique : ses propriétés. — Depuis que l'*éther sulfurique* est devenu un produit de fabrique, les chimistes ne se préoccupent que de sa purification. Du reste, le procédé que l'on pratique en grand, pour préparer l'éther, est si simple, que deux mots suffiront pour le faire comprendre.

Supposons une grande cornue, placée dans un bain de sable, et contenant un mélange de 100 parties d'acide sulfurique concentré et de 70 parties d'alcool à 32° centésimaux : elle communique, par son col, avec le serpentin d'un réfrigérant, par sa tubulure, avec un flacon plus élevé que le bain de sable et rempli d'alcool de même densité que celui de la cornue. On chauffe, et dès que le mélange entre en ébullition, on y fait arriver un filet d'alcool, qui, réglé par un robinet, doit apporter dans la cornue un volume de liquide égal au volume de la liqueur qui distille (*fig.* 231).

D'après ce que nous avons dit précédemment, la quantité d'alcool que l'on transforme en éther par ce procédé pourrait être infinie, mais on s'arrête lorsque le poids de l'éther obtenu est 35 à 40 fois plus grand que celui de l'acide sulfurique contenu dans la cornue ; autrement, l'éther renfermerait des proportions notables de produits secondaires (huile de vin, etc.), dont il serait difficile de le débarrasser.

Tel est le procédé exclusivement suivi en grand pour fabriquer l'éther, mais on peut obtenir ce corps en soumettant l'alcool à l'action de l'acide phosphorique ou arsénique, du fluorure de bore, du chlorure d'étain, du chlorure de zinc, etc., etc. ; et si l'on opère dans des tubes scellés à la lampe et chauffés à une température assez élevée, l'alcool peut encore produire de l'é-

ther sous l'action de l'iodure de mercure, et de plusieurs sulfates métalliques et terreux. (ALVARO-REYNOSO.)

Pour purifier l'éther, on l'agite successivement avec de l'eau et du lait de chaux, puis on le distille au bain-marie : le produit

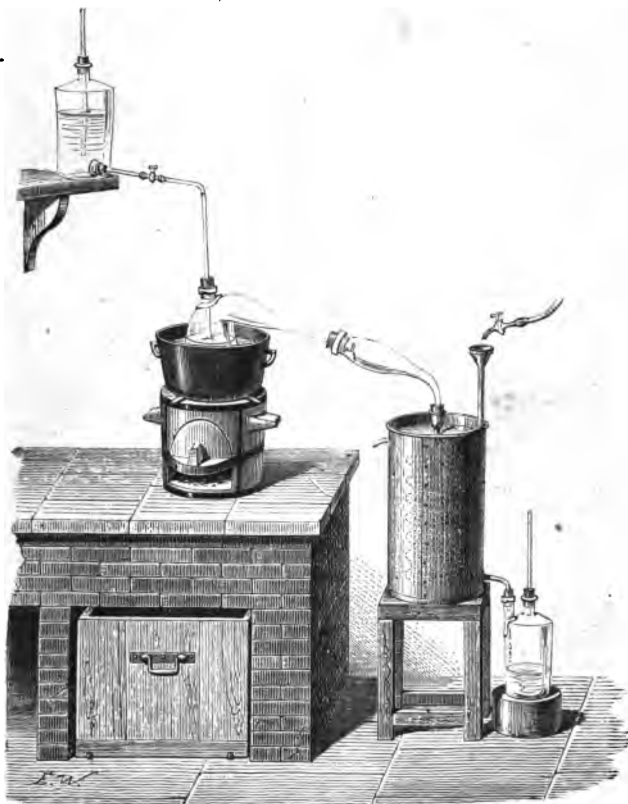


Fig. 231. — Appareil à effet continu pour la préparation de l'éther sulfurique.

est mis en contact avec une quantité considérable de chlorure de calcium, et distillé de nouveau.

L'éther sulfurique est un liquide incolore, doué d'une odeur vive et agréable, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité à 0°

est 0,736. Sous la pression normale, il bout à 35°,5. La densité de sa vapeur est 2,586.

L'éther brûle avec une flamme blanche lumineuse : il s'enflamme de loin, par suite de la tension assez forte de sa vapeur. Il faut donc ne pas s'approcher des corps en ignition, lorsqu'on tient à la main des vases ouverts contenant de l'éther. Plusieurs chimistes se sont blessés pour avoir oublié cette précaution.

En dirigeant de la vapeur d'éther dans un tube de porcelaine incandescent, on obtient plusieurs carbures d'hydrogène, parmi lesquels il y a l'*acétylène* C^4H^2.

Refroidi à — 30°, l'éther cristallise en lames blanches et brillantes. Il doit être parfaitement neutre. Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool, et il est soluble dans 9 parties d'eau. Il est un des meilleurs dissolvants des matières grasses et résineuses : il dissout également de petites quantités d'iode, de brome, de soufre, de phosphore, beaucoup de chlorures métalliques et quelques sels.

Il est difficile de conserver l'éther en présence de l'air, parce qu'il en absorbe l'oxygène et s'acidifie. D'après les expériences de M. Magnes-Lahens, il paraît que la lumière est la cause déterminante de ce phénomène ; ce qui prouve que l'éther doit être conservé dans des vases à parois opaques. L'acidification de l'éther est très-prompte lorsqu'à l'influence de la lumière s'ajoute celle de la chaleur ; c'est pourquoi les distillations réitérées de l'éther ont pour résultat de rendre impur le produit. Aussi doit-on se tenir sur ses gardes lorsque, dans les analyses immédiates, on s'en sert comme de dissolvant. M. Chevreul prétend qu'il n'a jamais pu analyser certains corps gras, dès qu'ils avaient été traités par l'éther, attendu que ce réactif se combinait avec le principe qu'on tenait à isoler, et en altérait la composition.

L'acidification de l'éther est également déterminée avec promptitude par les alcalis : d'après l'odeur savonneuse et la couleur brune qu'il prend sous l'action de ces corps, il semble se convertir en *aldéhyde*, avant de passer à l'état d'*acide acétique*. Il en est de même, lorsque la vapeur d'éther se trouve en contact avec du platine. Si l'on suspend au-dessus d'un peu d'éther, contenu dans un verre à expériences, un fil mince en platine, contourné en spirale et fortement chauffé, on verra que ce fil deviendra incandescent, tandis que des vapeurs d'acide acétique et d'aldéhyde se dégageront en abondance (*fig.* 232).

901. **Essai pour découvrir l'acidité de l'éther.** — Un

réactif très-sensible et très-commode, pour découvrir la moindre acidité de l'éther, on le trouve dans du papier blanc convenablement amidonné, qui aurait été plongé dans une liqueur composée d'une partie d'iodure de potassium pur et de vingt parties d'eau distillée. Une goutte d'éther déposée sur ce papier



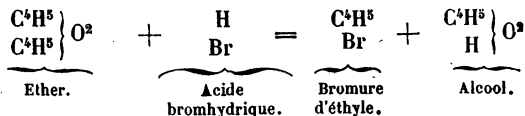
Fig. 232. — Appareil pour montrer l'incandescence du platine sous l'influence de la vapeur d'éther.

bien sec, et qui aurait été conservé à l'abri de la lumière, ne produira aucune tache s'il est pur; elle en produira au contraire, qui varieront de la teinte rose le plus tendre jusqu'au rouge violet très-foncé, si l'éther est plus ou moins acide; ces taches passeront au bleu dès qu'on les humectera avec de l'eau.

(MAGNES-LAHENS.)

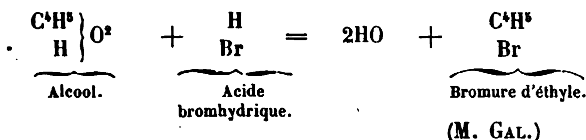
Soumis à l'action du chlore sec, l'éther perd successivement deux équivalents d'hydrogène et gagne deux équivalents de chlore. (MALAGUTI.) Ainsi modifié, si on le soumet de nouveau à l'action du chlore, mais sous l'influence de la lumière directe, il perd tout son hydrogène et passe à l'état d'*éther perchloré*, corps cristallisé en octaèdres, dont la composition est représentée par C^4Cl^5O. (RÉGNAULT.)

L'éther sulfurique ainsi que tous les éthers simples soumis à l'action des hydracides donnent un éther haloïde et un alcool correspondant; mais le résultat final se complique de l'action de l'hydracide sur l'alcool formé, et en définitive on obtient de l'eau et de l'éther haloïde. Exemple :



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Ether.}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}}_{\text{Acide bromhydrique.}} = \underbrace{\begin{matrix}C^4H^5\\Br\end{matrix}}_{\text{Bromure d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alcool.}}$$

et ensuite



$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \begin{matrix}H\\Br\end{matrix} = 2HO + \begin{matrix}C^4H^5\\Br\end{matrix}$$

(M. Gal.)

902. **Éther considéré comme type : sa constitution.** — Rien qu'à cause de son ancienneté, l'éther sulfurique est considéré comme un type appartenant lui-même au type eau ; il est aussi rationnel de l'appeler *oxyde d'éthyle* que d'appeler l'eau *oxyde d'hydrogène*. Dès que l'on admet que l'éther est un dérivé de l'acide sulfovinique, il faut nécessairement que sa molécule renferme le double d'éléments que sa formule empirique n'en indique.

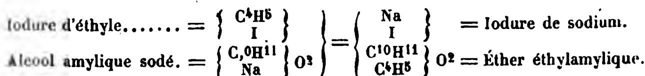
D'ailleurs la formule C^4H^5O correspond à 2 volumes, c'est-à-dire à la moitié du volume de tous les corps définis, tels qu'ils sont considérés en général par les chimistes.

902 *bis*. **Éthers mixtes.** — Indépendamment des motifs précédents, l'expérience sanctionne la formule $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$, car M. Williamson a montré que les alcools monoatomiques, en s'unissant entre eux avec élimination de deux équivalents d'eau, donnent naissance à des corps qu'on désigne sous le nom d'*éthers mixtes*, dans lesquels on trouve les radicaux des deux alcools soudés pour ainsi dire ensemble et doués de la même constitution que l'éther ordinaire.

Si la molécule de l'éther était C^4H^5O, on ne voit pas comment la moitié du radical pourrait être remplacée par la moitié d'un autre radical.

Le procédé général de préparation des éthers mixtes consiste à faire agir du bromure, ou de l'iodure d'un radical alcoolique monoatomique, sur un autre alcool monoatomique sodé. Une double décomposition a lieu dont le résultat est la formation de bromure ou d'iodure sodique et d'un éther mixte.

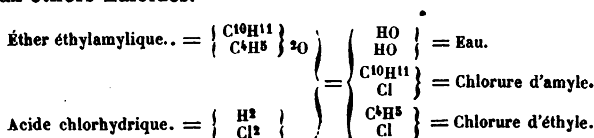
L'alcool éthylique (alcool ordinaire) et l'alcool amylique nous serviront d'exemple.



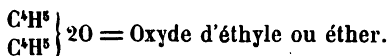
$$\left.\begin{matrix}\text{Iodure d'éthyle} \ldots\ldots = \left\{\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right\}\\ \text{Alcool amylique sodé.} = \left\{\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\Na\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\} = \text{Iodure de sodium.}\\ \left\{\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = \text{Éther éthylamylique.}\end{matrix}\right.$$

Le caractère distinctif des éthers mixtes est de se décomposer

sous l'action de l'acide chlorhydrique et de donner naissance à deux éthers haloïdes.



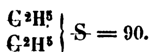
La véritable formule de l'éther, ou du moins celle qui se prête le mieux à l'explication de toutes ses métamorphoses, est donc la suivante :



Ce composé pourrait être considéré comme de l'eau, dont l'hydrogène aurait été remplacé par le groupe C^4H^5.

ÉTHER SULFHYDRIQUE OU SULFURE D'ÉTHYLE (ÉTHER DU SOUFRE).



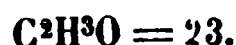


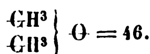
902 *ter*. **Préparation et propriétés de l'éther sulfhydrique.** — On prépare ce produit en faisant arriver jusqu'à refus l'éther chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium qu'on chauffera ensuite pour obtenir, dans le récipient refroidi, l'éther sulfhydrique. On purifie ce produit en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'eau, et en le distillant sur du chlorure de calcium. (RÉGNAULT.)

C'est un liquide incolore, d'une odeur alliacée très-désagréable. Sa densité à 20° est de 0,825 ; il bout à 73°.

PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'ÉTHER SULFURIQUE

ÉTHER MÉTHYLIQUE OU OXYDE DE MÉTHYLE.





903. **Procédé de préparation et propriétés de l'éther**

méthylique. — Lorsqu'on distille un mélange d'une partie d'*alcool méthylique* (esprit-de-bois) avec quatre parties d'acide sulfurique concentré, on obtient du gaz acide carbonique, du gaz acide sulfureux et de l'éther méthylique. Le mélange gazeux, laissé en contact pendant vingt-quatre heures avec des fragments de potasse, abandonne à ce réactif les deux gaz acides, et l'éther méthylique se trouve ainsi isolé.

L'éther méthylique est un gaz isomère de l'alcool ordinaire, qui brûle avec une flamme pâle, qui ne se liquéfie pas à — 16°, dont l'eau dissout 37 fois son propre volume, et que le chlore appauvrit successivement d'hydrogène en le transformant en éther méthylique perchloré.

ÉTHER AMYLIQUE OU OXYDE D'AMYLE.

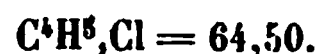
$$C^{10}H^{11}O = 79.$$

$$\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}^{5}H^{11}\\ \text{Ɵ}^{5}H^{11}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} = 158.$$

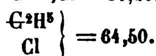
903 *bis*. **Préparation et propriétés de l'éther amylique.** — Quand on mêle de l'*alcool amylique* (huile de pommes de terre) avec de l'acide sulfurique, il se sépare en petite quantité une huile qu'on met à l'écart ; si l'on distille, le mélange noircit et dégage de l'acide sulfureux. Le produit distillé est agité avec une dissolution de bichromate de potasse, et ensuite desséché sur du chlorure de calcium ; puis on le met en contact avec de l'acide sulfurique concentré, qui détermine la séparation d'une huile légère qu'on enlèvera avec soin. En versant de l'eau sur la liqueur acide, il se dépose un liquide huileux qu'on lave et dessèche, et qu'on soumet à une distillation fractionnée, pour ne recueillir que la portion qui passe entre 175° et 183° (Rieckher), et qui est le véritable éther amylique. Ce composé est incolore, insipide, bout à 176°, a une odeur très-suave, et se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en beau rouge.

ÉTHERS HALOIDES

ÉTHER CHLORHYDRIQUE OU CHLORURE D'ÉTHYLE.



$$C^4H^5,Cl = 64,50.$$



$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} = 64,50.$$

904. Préparation de l'éther chlorhydrique. — Nous savons que l'alcool soumis à l'action de l'acide chlorhydrique engendre de l'éther chlorhydrique. Pour obtenir ce dernier produit à un très-grand état de pureté, on sature, par du gaz chlorhydrique, de l'alcool absolu refroidi par un mélange réfri-

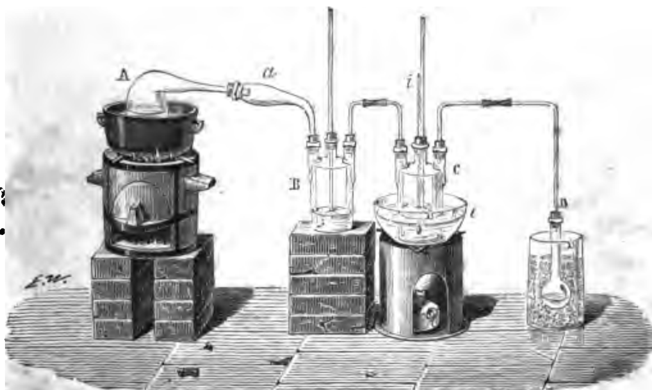


Fig. 233. — Appareil pour la préparation de l'éther chlorhydrique.

A cornue contenant l'alcool saturé de gaz chlorhydrique, chauffée au bain-marie et communiquant par l'allonge recourbée *a* avec le flacon intermédiaire B.
B flacon intermédiaire où se trouve une couche d'eau pure.
C flacon intermédiaire renfermant de l'eau alcalisée dont la température est indiquée par le thermomètre *i*.
t bain-marie.
D petit matras plongé dans un mélange réfrigérant.

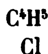
gérant, puis on le distille au bain-marie, en dirigeant les produits de la distillation d'abord dans un flacon contenant de l'eau, ensuite dans un second flacon où doit se trouver une dissolution de potasse entretenue à une température de 25°, enfin dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel (*fig.* 233).

Lorsqu'on s'aperçoit que le dégagement du gaz a cessé, on verse rapidement le liquide sur de la magnésie contenue dans une cornue plongée dans un bain-marie, qu'on chauffera ensuite avec ménagement ; l'éther chlorhydrique reprendra la forme gazeuse, mais étant dirigé dans un matras étranglé et refroidi, il redeviendra liquide. La distillation terminée, on ferme le matras à la lampe.

905. **Propriétés de l'éther chlorhydrique.** — L'éther chlorhydrique est incolore : il a une odeur vive un peu alliacée. A 0°, sa densité est 0,874, il bout à 12° ; versé sur la main, il s'évapore instantanément ; chauffé au rouge, il se décompose en volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de gaz chlorhydrique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose en chlorure de potassium et en alcool, tandis qu'il résiste à l'action d'une dissolution alcoolique de nitrate d'argent ; ce qui prouve que le chlore y est à l'état latent, et non comme dans un chlorure minéral.

Soumis à l'action du chlore, il perd successivement tout son hydrogène, que le chlore remplace ; finalement, il passe à l'état de sesquichlorure de carbone C^4Cl^6.

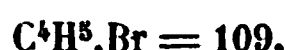
906. **Éther chlorhydrique considéré comme type : sa constitution.** — L'éther chlorhydrique est le type de tous les produits qui résultent de l'action des acides halogènes sur les alcools. Ils appartiennent tous au type fondamental *acide chlorhydrique*, et leur formule est semblable à celle de ce dernier composé. L'éther chlorhydrique aura donc pour formule



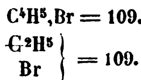
$$\begin{matrix} C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}$$

On confond quelquefois les éthers haloïdes avec les éthers simples, dont le type est l'oxyde d'éthyle ou éther sulfurique ; mais ce corps, ainsi que ses homologues, appartenant au type fondamental eau, ne peuvent pas être théoriquement réunis à d'autres corps qui ne se rapportent pas au même type.

ÉTHER BROMHYDRIQUE OU BROMURE D'ÉTHYLE.



$C^4H^5,Br = 109.$



$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^2H^5} \\ \mathrm{Br} \end{matrix}\right\} = 109.$

907. **Préparation et propriétés de l'éther bromhydrique.** — Dans une cornue tubulée plongée dans l'eau et à laquelle se trouve adapté un récipient refroidi, on introduit 40 grammes de phosphore rouge et 150 à 160 grammes d'alcool absolu ; ensuite on y verse peu à peu 100 grammes de brome, à l'aide d'un tube dont l'extrémité, plongeant dans l'alcool, est effilée et légèrement recourbée, tandis que l'autre extrémité se termine par un entonnoir et se trouve engagée, à l'aide d'un bouchon, dans la tubulure de la cornue.

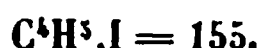
L'addition du brome doit avoir lieu peu à peu à cause de l'énergie de la réaction.

Quand tout le brome est introduit, on ôte le tube, on verse dans la cornue le peu de liquide qui a pu passer dans le récipient en vertu de la chaleur produite par la réaction, puis on chauffe la cornue très-modérément et on reçoit le produit qui en distille dans le récipient refroidi. On verse de l'eau légèrement alcalisée sur le liquide distillé, pour enlever l'alcool et les traces d'acide bromhydrique qui pourraient s'y trouver. On fait digérer l'éther lavé sur du chlorure de calcium, et enfin on le soumet à une nouvelle et dernière distillation. Avec 100 grammes de brome on obtient de 115 à 122 grammes d'éther. (PERSONNE.)

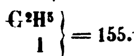
Le brome et le phosphore ont produit du bromure de phosphore, que l'eau a décomposé en donnant naissance à de l'acide bromhydrique. Ce composé, en agissant sur l'alcool, a engendré l'éther bromhydrique.

L'éther bromhydrique pur est un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'éther chlorhydrique ; sa densité est 1,43 ; celle de sa vapeur est 3,754, et il bout à 40°,7. Il brûle avec peine et sa flamme est verte.

ÉTHER IODHYDRIQUE OU IODURE D'ÉTHYLE.



$C^4H^5,I = 155.$



$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} = 155.$

908. **Préparation et propriétés de l'éther iodhydrique.** — On introduit dans une cornue tubulée, munie de son récipient, 30 grammes de phosphore amorphe et 120 grammes d'alcool absolu, puis on y ajoute en deux fois et à quelques minutes d'intervalle, 100 grammes d'iode. La cornue est alors placée sur un fourneau et la distillation conduite tout aussitôt et poussée jusqu'à ce que le liquide distillé ne précipite plus par l'eau. On lave le produit avec de l'eau faiblement alcalisée, et on procède comme pour l'éther bromhydrique. Cent grammes d'iode fournissent de 118 à 125 grammes d'éther en moins d'un quart d'heure, c'est-à-dire en moitié moins de temps que pour l'éther bromhydrique. Le phosphore amorphe qui intervient dans cette préparation est en excès, mais ce qui reste peut servir à une autre opération après avoir été lavé à l'eau chaude.

(PERSONNE.)

La théorie de ce procédé est identique avec celle du procédé décrit dans le paragraphe précédent.

L'éther iodhydrique est un liquide incolore, dont l'odeur ne saurait le faire distinguer de ses deux congénères; sa densité est 1,975, celle de sa vapeur étant égale à 5,47 ; sous la pression normale, il bout à 72°. Il est fort peu stable ; en effet, il se colore rapidement à l'air, surtout sous l'influence de la lumière. Il se transforme aisément en éther et en acide iodhydrique si on le chauffe avec de l'eau à 150° dans un tube scellé à la lampe ; le chlore et l'oxyde d'argent l'attaquent avec beaucoup de facilité, le premier à froid, en mettant en liberté de l'iode et en produisant de l'éther chlorhydrique ; le second à chaud, en donnant naissance à de l'iodure d'argent et à de l'alcool.

909. **Importance particulière de l'éther iodhydrique.** — La grande facilité avec laquelle l'iode se sépare de la molécule organique qui l'accompagne dans l'éther iodhydrique permet d'obtenir les réactions les plus remarquables et les plus intéressantes : sous ce rapport, l'éther iodhydrique est peut-être le corps qui a rendu et qui rend le plus de services à ceux

s'occupent de chimie organique. Quelques exemples le prouveront.

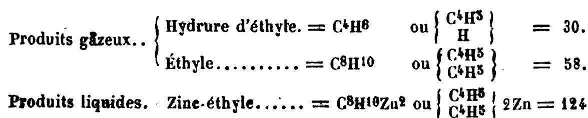
1° L'iodure d'éthyle ou éther iodhydrique, en agissant sur les sels anhydres d'argent, produit de l'iodure d'argent, tandis que sa molécule organique (l'éthyle C^4H^5) se combine avec l'acide du sel et forme un éther composé. Donc l'éther iodhydrique est un *éthérifiant* par excellence. (WURTZ.)

2° Sous l'influence de l'iodure d'éthyle, l'ammoniaque peut changer son hydrogène pour de l'éthyle, en même temps qu'il se forme de l'acide iodhydrique. Malgré cette modification, l'ammoniaque ne change pas de type et conserve ses propriétés fondamentales. Donc l'éther iodhydrique est un moyen excellent autant que commode pour obtenir de *nouvelles ammoniaques*. (HOFFMANN.)

3° Certains métaux renfermés dans des tubes scellés à la lampe avec de l'éther iodhydrique, et chauffés à des températures diverses, s'emparent de la molécule organique de l'éther, et produisent de nouveaux corps composés d'un métal et d'un radical alcoolique. Donc l'éther iodhydrique se prête à la production des *radicaux organo-métalliques*. (FRANKLAND.)

Nous aurons l'occasion de parler des deux premières réactions, en nous occupant des éthers et des ammoniaques composées ; la troisième réaction ne saurait fixer notre attention plus à propos que dans ce moment.

910. Action des métaux, et notamment du zinc, sur l'éther iodhydrique. — Lorsque le zinc agit sur l'éther iodhydrique, il peut donner naissance, suivant les circonstances, à trois produits, dont deux gazeux et un liquide :



Produits gazeux..	Hydrure d'éthyle.	$= C^4H^6$	ou $\left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} \right\}$	$= 30.$
	Éthyle..........	$= C^8H^{10}$	ou $\left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\}$	$= 58.$
Produits liquides.	Zinc-éthyle.......	$= C^8H^{10}Zn^2$	ou $\left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} 2Zn$	$= 124.$

a. Préparation et propriétés de l'hydrure d'éthyle. On obtient l'*hydrure d'éthyle* lorsqu'on expose, pendant deux heures, à une température de 180° un mélange de limaille de zinc et de parties égales d'éther iodhydrique et d'eau renfermé dans un tube épais de verre de Bohême, qui aura été vidé d'air avant d'être scellé à la lampe. En ouvrant le tube sous l'eau, l'hydrure d'éthyle se dégage avec violence sous la forme d'un gaz incolore,

inodore, permanent à 18° au-dessous de zéro, insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

Pour un tube ayant la longueur de 34 centimètres et une largeur d'un centimètre, il ne faut pas opérer sur une quantité d'éther iodhydrique supérieure à 3gr,5.

b. Préparation et propriétés de l'éthyle. Si l'on répète la même expérience, en supprimant l'eau, et si l'on chauffe le tube seulement à 150° environ, on observera que le zinc et les parois internes du tube se tapissent de cristaux blancs; que le liquide contenu dans le tube n'occupe plus que la moitié du volume de l'éther employé et qu'il est incolore et très-mobile. Si, au bout de deux heures de traitement, on laisse refroidir, et si on brise sous l'eau l'extrémité effilée du tube, un fort dégagement gazeux se manifeste et le liquide entre en ébullition. En ne recueillant que le gaz produit par les dernières portions du liquide, on aura l'éthyle, corps gazeux, sans couleur ni odeur, ayant une densité égale à 2,004 et se liquéfiant à 3° sous la pression de 2 $\frac{1}{4}$ atmosphères.

L'éthyle est très-soluble dans l'alcool, et présente une certaine stabilité vis-à-vis de quelques agents énergiques. Ainsi, ni l'acide sulfurique fumant ni l'acide azotique monohydraté n'ont de prise sur lui; le perchlorure d'antimoine ne l'absorbe point, le chlore et le brome ne l'attaquent que sous l'influence des rayons solaires.

c. Préparation et propriétés du zinc-éthyle. C'est à M. Frankland que la science doit la découverte de ce corps remarquable, ainsi que les premières connaissances précises sur les radicaux organo-métalliques.

Pour préparer de 120 à 150 grammes de zinc-éthyle, il faut se procurer d'abord un appareil en cuivre battu que nous allons décrire d'après la figure 234.

AA est un cylindre en cuivre fait d'une seule pièce et sans soudure, long de 50 centimètres, épais de 13 millimètres, et d'un diamètre intérieur de 4 centimètres. Une de ses extrémités est fermée par une plaque qui s'y trouve vissée; à l'autre extrémité, les parois se recourbent horizontalement pour former le rebord BB, large de 5 centimètres et épais de 27 millimètres. Sur ce rebord s'applique un couvercle CC, portant au centre une élévation circulaire de 27 millimètres de hauteur, et qui s'applique exactement dans l'ouverture du cylindre. Le couvercle est percé au milieu pour recevoir la vis ED, et, en outre, il est percé, ainsi

que le rebord du cylindre, en quatre endroits où s'engagent quatre boulons à vis destinés à opérer une fermeture hermétique. La pression des deux surfaces s'exercera sur une lame de plomb annulaire placée entre le cylindre et le couvercle. La

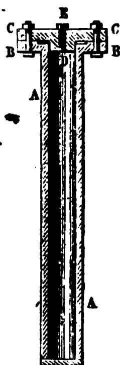


Fig. 234. — Appareil pour la préparation du zinc-éthyle.

vis ED peut être remplacée par un bon robinet, auquel on adapterait un tube de dégagement, si l'on tenait à recueillir les gaz qui se dégageraient de l'intérieur de l'appareil.

Pour se servir de cet appareil, on commence par le chauffer à 150°, et on y introduit ensuite 120 grammes de zinc finement grenaillé et préalablement chauffé. Le zinc étant introduit dans le vase en cuivre, on adapte le couvercle et on laisse refroidir. D'un autre côté, on mélange 60 grammes d'iodure d'éthyle avec un volume égal au sien d'éther sulfurique préalablement distillé sur le carbonate de chaux et privé d'eau au moyen de l'acide phosphorique anhydre. Ce liquide est introduit dans le digesteur par l'ouverture D. L'appareil est ensuite chauffé, pendant 12 à 18 heures, à 120°, dans un bain d'huile. Au bout de ce temps, il ne reste que des traces d'iodure d'éthyle non décomposé.

Après le refroidissement complet, on enlève la vis E et on engage dans l'ouverture D un bouchon, portant un tube en verre, convenablement recourbé pour la distillation du contenu volatil de l'appareil.

Le zinc-éthyle s'enflammant à l'air, il est nécessaire que les

récipients dans lesquels on le recueille soient remplis de gaz acide carbonique ; et, comme il se trouve mêlé avec de l'éther, la séparation ne pourra se faire que par les distillations fractionnées : néanmoins, dès que la température sera parvenue à 118°, le produit de la distillation sera du zinc-éthyle pur.

Ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore très-mobile, très-réfringent, bouillant à 118°, et dont la densité de vapeur est 4,259 au lieu de 4,251, ainsi que la théorie l'indique. Cette densité correspondant à 2 volumes, on voit que la formule très-simple (C^4H^5Zn) déduite de l'analyse doit être doublée pour qu'elle représente 4 volumes, ainsi que tous les autres composés de la chimie organique.

Au contact de l'air, il s'enflamme instantanément et brûle avec une belle flamme bleue bordée de vert, en répandant une épaisse fumée blanche.

Lorsque son oxydation s'opère lentement, il donne naissance à de l'oxyde de zinc hydraté, à de l'éthylate et à de l'acétate de zinc, ainsi qu'à de l'eau, à de l'hydrure d'éthyle et à de l'*alcool*.

Mis en contact avec l'eau, il se décompose immédiatement et produit de l'oxyde de zinc et de l'hydrure d'éthyle.

Si l'on introduit du sodium dans une dissolution éthérée de zinc-éthyle, il se forme du sodium-éthyle, comme il se formerait du sodium-méthyle en opérant sur une dissolution de zinc-méthyle. C'est à cette réaction et à celle de l'acide carbonique sur le sodium-éthyle et le sodium-méthyle, que M. Wanklin doit d'avoir préparé synthétiquement les acides acétique et propionique (874).

Quoique le zinc-éthyle se distingue par des affinités très-énergiques qui le placent à la tête des corps électro-positifs, néanmoins il ne contracte de combinaison directe avec aucun radical électro-négatif ; car toutes ses réactions sont de doubles décompositions dans lesquelles ses éléments se séparent. On le considère comme appartenant au type eau, puisque, en général, ses allures chimiques sont les mêmes que celles de ce composé.

911. **Considérations générales sur les produits de l'action réciproque du zinc et des iodures de radicaux alcooliques et sur l'association de ces radicaux avec des éléments minéraux.** — Ce que le zinc fait sur l'iodure d'éthyle, il le fait généralement sur les iodures d'autres radicaux alcooliques ; d'un autre côté, les différents iodures alcooliques se comportent souvent avec une multitude de métaux comme avec

le zinc. On voit donc combien grand doit être le nombre, non-seulement des combinaisons organo-métalliques, mais des radicaux organiques eux-mêmes et de leurs hydrures.

Il est bon néanmoins de remarquer que, tandis que le groupe organique combiné au métal se rattache réellement à l'alcool d'où il dérive, les autres groupes organiques ne s'y rattachent que théoriquement.

Ainsi, avec de l'hydrure d'éthyle et de l'éthyle, on ne peut pas reproduire l'alcool, tandis qu'on le reproduit avec le zinc éthyle.

L'éthyle, le méthyle, l'allyle, etc., associés au zinc ou à tout autre métal, n'ont donc pas la même constitution moléculaire, et n'ont, par conséquent, aucun rapport avec l'éthyle, le méthyle, l'allyle, etc., à l'état isolé.

Cette observation a son importance, car elle tend à prévenir une erreur facilitée par la nomenclature et par les formules adoptées dans les ouvrages. En effet, si l'on appelle éthyle le corps que le zinc dégage de l'iodure d'éthyle en s'emparant de l'iode, et si l'iodure d'éthyle renferme réellement le radical éthyle de l'alcool, pourquoi ne croirait-on pas qu'avec l'éthyle mis en liberté par le zinc on pût reproduire de l'alcool, et partant, de l'iodure d'éthyle ?

Au reste, quel que soit le procédé suivi pour préparer les prétendus radicaux organiques, tels que méthyle, éthyle, etc., on ne parviendra jamais à leur faire jouer le rôle de véritables radicaux ; aussi, malgré leur dénomination, ils doivent être considérés comme des carbures d'hydrogène provenant d'une décomposition profonde d'une molécule organique, et qui ne conservent avec celle-ci aucun rapport de constitution.

Quant aux véritables radicaux organiques associés à des métaux ou à des métalloïdes, on peut résumer d'une manière générale leur nature et leurs tendances, en disant, avec M. Cahours, que lorsque l'un des groupes C^nH^{n+1} s'associe équiatomiquement à quelque corps simple très-électro-négatif (sélénium, tellure, arsenic, etc.), le nouveau radical est acide ; il en est de même si 2 équivalents du groupe organique s'accouplent avec 1 équivalent de métalloïde ; mais 3 équivalents du groupe organique donnent un composé basique, et 4 équivalents donnent une base qui ne trouve de comparable, par son énergie, que la potasse et la soude.

Il suit de là, qu'à mesure que le nombre des molécules des ra-

dicaux alcooliques qui s'associent aux corps simples va en s'accroissant, les radicaux qui en proviennent deviennent de plus en plus aptes à former avec l'oxygène des composés basiques.

Les radicaux alcooliques s'unissent-ils équiatomiquement à des corps simples, tels que sodium, zinc, etc., il en résulte des composés qui se comportent comme les métaux alcalins, s'enflamment à l'air et décomposent l'eau avec violence.

Remplace-t-on les corps simples, occupant les deux extrêmes de la série, par des corps intermédiaires, tels que l'étain, le plomb, le mercure, on obtient des radicaux qui fixent directement l'oxygène, le chlore, etc., à la façon des métaux, et jouent le rôle d'oxydes, de chlorures, etc., etc.

RÉSUMÉ.

894. On obtient l'*acide sulfovinique* ($C^4H^5O,HO,2SO^3$) en faisant agir l'acide sulfurique sur de l'alcool, et en évitant une trop grande élévation de température. Cet acide est incristallisable et sirupeux, difficile à conserver; chauffé, il donne de l'éther et de l'acide sulfurique aqueux; si l'acide était étendu avec de l'eau, il donnerait, par l'ébullition, de l'alcool et de l'acide sulfurique.

895. L'acide sulfovinique est le type de tous les acides provenant de l'action des acides polyatomiques sur les différents alcools. Tous les acides viniques appartiennent au type eau représenté par un groupement de 4 molécules $\left(\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\} 4O\Big)$. Ils doivent être considérés comme des acides normaux dont la moitié de l'hydrogène est remplacée par un radical alcoolique. Aussi, les acides monoatomiques ne produisent-ils jamais d'acides viniques.

896. Les acides isomères de l'acide sulfovinique sont : (*a*) l'*acide iséthionique* ($C^4H^6S^2O^8$), produit de l'action que l'alcool exerce à une très-basse température sur l'acide sulfurique anhydre; (*b*) l'*acide parathionique* qui se forme lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une dissolution de sulfovinate de baryte; (*c*) l'*acide althionique* qu'on obtient en chauffant de l'alcool avec un excès d'acide sulfurique jusqu'au moment où il se dégage du gaz oléifiant.

897. On distingue les sulfovinates de leurs isomères en en distillant un équivalent avec un autre équivalent d'un sel organique à base alcaline. Les sulfovinates seuls produiront un éther composé dont l'acide sera celui du sel organique alcalin employé.

898 et 899. L'*acide sulfométhylique* ($C^2H^3O,HO,2SO^3$), ainsi que l'*acide sulfoamylique* ($C^{10}H^{11}O,HO,2SO^3$), homologues de l'acide sulfovinique, sont le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'*esprit-de-bois* (alcool méthylique), et sur l'*huile de pommes de terre* (alcool amylique). Le premier de ces deux acides est cristallisable, le second est sirupeux; tous les deux s'altèrent avec une grande facilité.

900. On prépare l'*éther sulfurique* (C^4H^5O) en faisant arriver de l'alcool dans un mélange bouillant formé de 100 parties d'acide sulfurique concentré et de 10 parties d'alcool à 32° centésimaux. L'éther sulfurique bout à 35°,5, sa vapeur a une forte tension, et elle est très-inflammable. Sous l'influence des alcalis, du platine divisé, et même de la lumière, l'éther absorbe l'oxygène de l'air et s'acidifie.

901. On découvre l'acidité de l'éther sulfurique en déposant une goutte de ce liquide dans du papier amidonné qui aura été immergé dans une dissolution d'iodure de potassium. Si l'éther est acide, il apparaîtra une tache qui du rose pourra aller jusqu'au violet.

902. L'éther sulfurique, type des éthers simples, appartient au type eau. Son mode de génération et la densité de sa vapeur, qui, rapportée à la formule C^4H^5O, représente 2 volumes, disent assez que la véritable formule doit être doublée et représentée par $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}2O$.

902 *bis*. Les *éthers mixtes* sont des composés qui renferment deux radicaux de deux alcools différents, et qui, par leur mode de formation, confirment la constitution des éthers ordinaires.

902 *ter*. L'*éther sulfhydrique ou l'éther du soufre* (C^4H^5S) prend naissance lorsqu'on fait agir l'éther chlorhydrique sur la dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. C'est un liquide à odeur alliacée et qui bout à 73°.

903 et 903 *bis*. L'*éther méthylique* (C^2H^3O) et l'*éther amylique* ($C^{10}H^{11}O$), homologues de l'éther sulfurique, sont, comme ce dernier, le produit de l'action de l'acide sulfurique sur les alcools méthylique et amylique. L'éther méthylique est gazeux et inflammable. L'éther amylique bout à 176°, et il se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en un beau rouge.

904 et 905. En distillant au bain-marie de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique à froid, on obtient l'*éther chlorhydrique* ou *chlorure d'éthyle* (C^4H^5Cl), sous la forme d'un liquide bouillant à 12°, que la potasse décompose en chlorure de potassium et en alcool. Sous l'influence du chlore, il change successivement tout son hydrogène pour du chlore et finit par passer à l'état de sesquichlorure de carbone (C^4Cl^6).

906. L'éther chlorhydrique est le type des éthers haloïdes, et appartient lui-même au type acide chlorhydrique. Sa formule est donc $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$.

907 et 908. On prépare les éthers *bromhydrique* (C^4H^5,Br) et *iodhydrique* (C^4H^5,I) en faisant agir le phosphore sur le brome ou sur l'iode en présence de l'alcool. L'éther bromhydrique bout à 40°,7, s'enflamme difficilement, et sa flamme est verte. L'éther iodhydrique bout à 72°, est très-instable, et il se colore sous l'influence de la lumière. Ces éthers peuvent régénérer de l'alcool.

909. Les deux éthers précédents, et notamment l'éther iodhydrique, sont très-importants à cause de la facilité avec laquelle ils se prêtent à de doubles décompositions et à d'autres réactions pleines d'intérêt. Aussi servent-ils à la production d'éthers composés, de nouvelles ammoniaques et de radicaux organo-metalliques.

910. Le zinc, en agissant sur l'éther iodhydrique ou iodure d'éthyle, donne naissance principalement à du *zinc-éthyle* (C^8H^{10},Zn^2), et accessoirement, à de l'*hydrure d'éthyle* (C^4H^5,H) et à de l'*éthyle* (C^8H^{10}).

L'*éthyle* est un gaz non permanent qui résiste à l'action des acides sulfurique et nitrique, et que le chlore n'attaque que sous l'influence de la lumière solaire.

L'*hydrure d'éthyle* est un gaz permanent à — 18°, inodore et incolore.

Le *zinc-éthyle* est un liquide bouillant à 118° et qui s'enflamme au contact de l'air; lorsqu'il s'oxyde lentement, il donne naissance à plusieurs produits parmi lesquels on trouve de l'alcool. Il est décomposé instantanément par l'eau et produit de l'oxyde de zinc et de l'hydrure d'éthyle. Le zinc-éthyle appartient au type eau, et sa véritable formule est $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2Zn$.

911. L'hydrure d'éthyle et l'éthyle, malgré leurs dénominations et leurs formules, ne peuvent pas reproduire l'alcool d'où ils dérivent, contrairement à ce qui arrive pour le zinc-éthyle. Il n'y a donc pas de rapport entre la constitution moléculaire de ces trois corps.

Quand un ou deux équivalents de radicaux organiques (C^nH^{n+1}) s'associent à un équivalent de corps simples très-électro-négatifs, ils engendrent des acides; lorsque trois ou quatre équivalents s'associent à la même proportion de corps électro-négatifs, il en résulte des bases.

En se combinant équiatomiquement à des corps très-électro-positifs, les radicaux organiques engendrent des composés qui se comportent comme des métaux alcalins.

Enfin, en se combinant avec des corps intermédiaires, les radicaux organiques donnent naissance à des composés oxydables et chlorurables comme des métaux.

LXe LEÇON

ÉTHERS HYDROCYANIQUES OU NITRYLES. — ÉTHERS COMPOSÉS

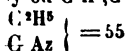
SOMMAIRE. — 912. Préparation de l'*éther cyanhydrique :* (*a*) par double décomposition ; (*b*) par la déshydratation du *propionate d'ammoniaque* ou de la *propionamide*. — 913. Propriétés de l'éther cyanhydrique. — 914. Le *propionitryle* est de l'éther cyanhydrique, et les *nitryles* sont des cyanures à radical alcoolique. — 915. Lois des *éthers cyanhydriques*. — HOMOLOGUES DES ÉTHERS HALOÏDES. — 916. Préparation et propriétés de l'*éther méthyl-chlorhydrique*. — 917. Préparation et propriétés du *chloroforme*. — 918. Préparation et propriétés de l'*éther méthyl-bromhydrique* ou *bromure de méthyle*. — 919. Préparation et propriétés de l'*éther méthyl-iodhydrique* ou *iodure de méthyle*. — 920. Préparation et propriétés de l'*éther méthyl-cyanhydrique* ou *cyanure de méthyle*. — 920 *bis*. *Éthers haloïdes caproyliques*. — ISOLOGUES DES ÉTHERS HALOÏDES. — 921. Préparation et propriétés de l'*éther benzo-chlorhydrique* ou *chlorure de toluényle*. — 922. Préparation et propriétés de l'*éther benzo-cyanhydrique* ou *cyanure de phényle*. — ÉTHERS COMPOSÉS. — 923. Généralités sur les *éthers composés :* (*a*) constitution ; (*b*) propriétés ; (*c*) préparation. — 924. Préparation et propriétés de l'*éther carbonique*. — 925. Remarque sur la véritable formule de l'acide carbonique et de son éther. — 926. Signification des mots *acide amidé* et *acide conjugué*. — 927. La formule de l'*uréthane* montre que celles de l'acide carbonique et de l'éther carbonique doivent être doublées. — 928. Préparation et propriétés de l'*éther nitrique* ou *azotate d'éthyle*. — 929. Préparation et propriétés de l'*éther cyanique* ou *cyanate d'éthyle*. — 930. Préparation et propriétés de l'*éther oxalique* ou *oxalate d'éthyle*. — 931. Préparation et propriétés de l'*éther mucique* ou *mucate d'éthyle*. — 932. Préparation et propriétés de l'*éther acétique* ou *acétate d'éthyle*. — 933. Préparation et propriétés de l'*éther butyrique* ou *butyrate d'éthyle*. — HOMOLOGUES DES ÉTHERS ÉTHYLIQUES. — 934. Préparation et propriétés de l'*éther amyl-acétique*. — 935. Préparation et propriétés de l'*éther méthyl-acétique*. — ISOLOGUES DES ÉTHERS ÉTHYLIQUES. — 936. Préparation et propriétés de l'*éther acéto-benzoïque* ou *acétate de toluényle*. — ÉTHERS COMPOSÉS MIXTES OU A DEUX RADICAUX. — 937. Généralités sur les *éthers composés mixtes*. — RÉSUMÉ.

La ressemblance chimique qui existe entre le cyanogène et les corps halogènes proprement dits est si grande qu'on ne peut, sans inconvénient, séparer l'étude de plusieurs de leurs combinaisons ; et de même que l'on fait suivre l'examen des chlorures, des iodures, des bromures métalliques par celui des cyanures, il est naturel qu'après avoir parlé des combinaisons chlorées, iodées et bromées de l'éthyle et de ses congénères, on parle des composés cyanurés correspondants.



ÉTHER CYANHYDRIQUE OU CYANURE D'ÉTHYLE.


$$C^4H^5,Cy \text{ ou } C^4H^5,C^2Az = 55.$$

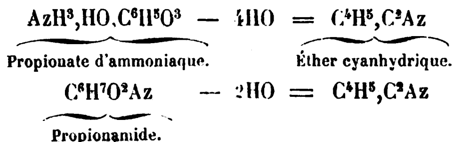

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C\ Az \end{matrix}\right\} = 55$$

Bien que l'éther cyanhydrique ne puisse être séparé des autres éthers haloïdes, cependant son histoire chimique n'est pas un calque précis de l'histoire de ces derniers. La cause de cette différence doit être attribuée à la versatilité ou facile décomposition de la molécule cyanique (C^2Az) dont nous avons déjà eu tant de preuves, aux paragraphes 264, 265, 266.

912. **Préparation de l'éther cyanhydrique.** — *a. Par double décomposition.* Quand on distille un mélange équiatomique de *cyanure de potassium* et de *sulfovinate de potasse*, on obtient un liquide qui est l'éther cyanhydrique impur, et dont la formation est expliquée par l'égalité suivante :


$$\underbrace{C^4H^5O,KO,2SO^3}_{\text{Sulfovinate de potasse.}} + \underbrace{K,C^2Az}_{\text{Cyanure de potassium.}} = \underbrace{2KO,SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^5,C^2Az}_{\text{Éther cyanhydriq.}}$$

b. Par la déshydratation du *propionate d'ammoniaque* ou de la *propionamide*. Si l'on chauffe dans une cornue adaptée à un récipient un mélange de propionate d'ammoniaque ou de *propionamide* et d'acide phosphorique anhydre un excès, il distille encore de l'éther cyanhydrique. La formation de ce produit résulte de la déshydratation des composés que l'on a mis en présence de l'anhydride phosphorique. En effet, si l'on enlève par la pensée 4 molécules d'eau au propionate d'ammoniaque, ou 2 molécules d'eau à la propionamide, il restera dans les deux cas de l'éther cyanhydrique.


$$\underbrace{AzH^3,HO,C^6H^5O^3}_{\text{Propionate d'ammoniaque.}} - 4HO = \underbrace{C^4H^5,C^2Az}_{\text{Éther cyanhydrique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^7O^2Az}_{\text{Propionamide.}} - 2HO = C^4H^5,C^2Az$$

Pour avoir de l'éther cyanhydrique dans son plus grand état de pureté on lave le produit brut avec de l'eau, on le laisse pen-

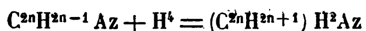
dant plusieurs heures en contact avec du chlorure de calcium, et puis on le distille sur du bioxyde de mercure.

913. **Propriétés de l'éther cyanhydrique.** — L'éther cyanhydrique est un liquide incolore, très-mobile et doué d'une odeur alliacée et éthérée tout à la fois. Sa densité est 0,871, et il bout à 82°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Quand on laisse tomber de l'éther cyanhydrique sur du potassium, une effervescence se manifeste, qui est due au dégagement d'un mélange gazeux, où se trouve du *méthyle* (C^2H^3), et en même temps il se forme du cyanure de potassium et de la *cyanéthine* ($C^{18}H^{15}Az^3$), corps isomère de l'éther cyanhydrique.

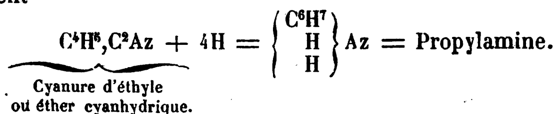
L'éther cyanhydrique, ainsi que tous ses congénères soumis à l'action réductrice de l'hydrogène naissant, passent à l'état de base organique ou d'ammoniaque composée, renfermant le radical de l'éther enrichi de C^2H^2.

Cette transformation est représentée par l'équation générale suivante



$$C^{2n}H^{2n-1}Az + H^4 = (C^{2n}H^{2n+1})H^2Az$$

qui, appliquée au cas particulier de l'éther cyanhydrique, devient



$$\underbrace{C^4H^5,C^2Az}_{\text{Cyanure d'éthyle ou éther cyanhydrique.}} + 4H = \left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \text{Propylamine.}$$

Voici comment on peut réaliser cette intéressante transformation. On dissout 25 grammes d'éther cyanhydrique dans 900 grammes d'eau, on ajoute 100 grammes d'acide sulfurique et l'on verse la solution sur du zinc. La solution zincique est réduite par la distillation à la moitié de son volume, et le produit mêlé à 150 grammes d'eau et à 60 grammes d'acide sulfurique est traité de nouveau par le zinc. On obtient ainsi une solution qui renferme, indépendamment d'un grand excès de sulfate de zinc, le sulfate de la base ammoniacale. On évapore la solution et on sépare la plus grande partie du sel de zinc par cristallisation, on exprime les cristaux et on les lave avec l'alcool. En réunissant les eaux de lavage avec les eaux-mères des cristaux, on voit se former un précipité de sulfate de zinc. Les eaux-mères sont mélangées avec de l'acétate de plomb, et débarrassées de tout le zinc par l'hydrogène sulfuré. La liqueur

filtrée est distillée avec un excès de soude caustique, et la propylamine qui passe est reçue dans de l'acide chlorhydrique.

(MENDIUS.)

Si l'on fait bouillir une dissolution alcoolique de potasse et d'éther cyanhydrique, il se dégage de l'ammoniaque, il se forme du propionate de potasse, et l'éther cyanhydrique disparaît.

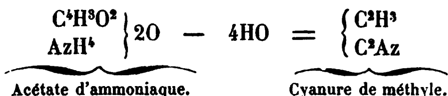
C'est cette dernière réaction qui constitue la ligne de séparation entre les éthers haloïdes ordinaires et les éthers cyanhydriques; en effet, les premiers, soumis à l'action des alcalis, reproduisent l'alcool d'où ils proviennent, tandis que les derniers donnent un acide qui renferme non-seulement le carbone du radical alcoolique, mais encore celui du cyanogène, dont l'azote passe à l'état d'ammoniaque.

914. **Le propionitryle est de l'éther cyanhydrique, et les nitryles sont des cyanures à radical alcoolique.** — C'est grâce à la réaction curieuse dont nous venons de parler, et à l'autre, non moins curieuse, provoquée par l'anhydride phosphorique sur les sels ammoniacaux organiques ou sur leurs amides, qu'on eut d'abord l'idée que l'éther cyanhydrique, obtenu par ce dernier procédé, était un corps particulier qu'on désigna par le nom de *propionitryle*. Lors de la découverte de ce composé et de tous ses congénères, on ignorait que la potasse, en agissant sur l'éther cyanhydrique obtenu par double échange, le décomposait en ammoniaque et en acide propionique, en lui fournissant les éléments de 4 molécules d'eau. Mais, une fois ce fait bien constaté, il ne resta plus de doute sur l'identité des nitryles et des éthers cyanhydriques ou cyanures alcooliques, et l'on ne vit plus, dans la déshydratation des sels ammoniacaux ou de leurs amides, qu'un nouveau et utile procédé pour préparer ces composés. Utile, avons-nous dit, car si les résultats de la déshydratation des sels ammoniacaux ou de leurs amides étaient encore ignorés, tous les cyanures alcooliques contenant des radicaux d'alcools inconnus seraient encore à découvrir.

915. **Lois des éthers cyanhydriques.** — Les faits remarquables que nous venons de constater par l'étude de l'éther cyanhydrique, se reproduisant pour tous les congénères homologues et isologues de ce composé, on peut en déduire les deux lois suivantes :

1re LOI. Toutes les fois qu'un sel ammoniacal organique perd 4 molécules d'eau, il engendre un cyanure dont le radical ren-

ferme 2 molécules de carbone de moins que le radical contenu dans les sels. Exemple :

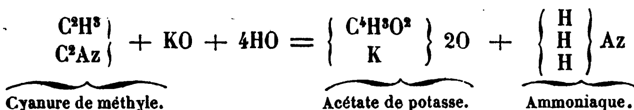


$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} 2O \; - \; 4HO \; = \; \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2Az \end{matrix}\right.$$

Acétate d'ammoniaque. — Cyanure de méthyle.

Le radical de l'acétate contient 4 molécules de carbone ($C^4H^3O^2$ = acétyle) : le radical du cyanure qui en provient en contient 2 (C^2H^3 = méthyle).

2[me] LOI. Toutes les fois qu'un cyanure organique est soumis à l'action des alcalis hydratés, il engendre de l'ammoniaque et un sel alcalin, dont le radical acide renferme 2 molécules de carbone de plus que le radical du cyanure. Exemple :



$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2Az \end{matrix}\right\} + KO + 4HO = \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ K \end{matrix}\right\} 2O + \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

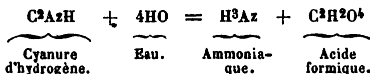
Cyanure de méthyle. — Acétate de potasse. — Ammoniaque.

Le radical du cyanure renferme deux molécules de carbone (C^2H^3 = méthyle) ; celui du sel qu'il engendre, en s'hydratant, en contient quatre ($C^4H^3O^2$ = acétyle) [1].

(DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC.)

[1] En faisant agir du chloroforme sur des ammoniaques composées, M. Hoffmann a obtenu des produits dont le mode de dédoublement n'est pas le même que celui des nitryles avec lesquels ils sont isomères.

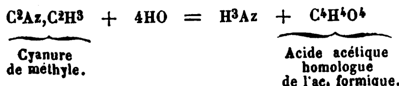
Considérons l'acide cyanhydrique comme le type des nitryles, et par conséquent comme un cyanure d'hydrogène. Par suite de l'assimilation des éléments de 4 molécules d'eau, ce composé se dédouble en ammoniaque et en acide formique.



$$C^2AzH + 4HO = H^3Az + C^2H^2O^4$$

Cyanure d'hydrogène. — Eau. — Ammoniaque. — Acide formique.

Tous les nitryles se dédoubleront semblablement au cyanure d'hydrogène ; seulement, au lieu de l'acide formique typique, ils produiront en se dédoublant un homologue de cet acide. Exemple :



$$C^2Az,C^2H^3 + 4HO = H^3Az + C^4H^4O^4$$

Cyanure de méthyle. — Acide acétique homologue de l'ac. formique.

Mais les isomères de M. Hoffmann, en se dédoublant à la suite de l'assimilation des

HOMOLOGUES DES ÉTHERS HALOÏDES

Il est une propriété commune à tous les alcools, et particulièrement aux homologues de l'alcool vinique et, par conséquent, à radical C^nH^{n+1}, de donner naissance, lorsqu'ils sont soumis à l'action des hydracides halogènes, à des composés homologues des éthers haloïdes que nous venons d'étudier. On voit donc que chaque alcool peut engendrer quatre composés appartenant à la même famille, son radical pouvant se combiner avec le chlore, le brome, l'iode et le cyanogène ; on pourrait même dire cinq, puisqu'on connaît déjà des combinaisons de radicaux alcooliques avec le fluor.

Pour ne pas sortir des limites où doivent se renfermer ces leçons, nous n'étudierons que les homologues méthyliques, et par exception les *homologues caproyliques*, à cause de l'intérêt théorique qui se rattache à leur mode de formation.

ÉTHER MÉTHYL-CHLORHYDRIQUE OU CHLORURE DE MÉTHYLE.

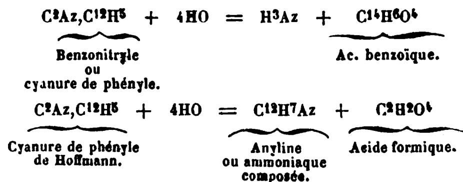


$$C^2H^3,Cl = 50,43.$$

916. **Préparation et propriétés de l'éther méthyl-chlorhydrique.** — En chauffant à une douce chaleur un mélange de 2 parties de sel marin, 1 partie d'esprit-de-bois et 3 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient un gaz qui peut être recueilli sur l'eau, qui est incolore, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée, d'une densité de 1,736, et brûlant avec une flamme blanche au milieu et verte sur les bords. La composition de ce gaz est celle du chlorure de méthyle; soumis à l'action du chlore, sous l'influence des rayons solaires, il change

éléments de l'eau, produisent invariablement de l'acide formique et une ammoniaque composée.

Exemple :

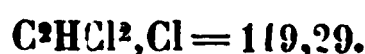


$$\underbrace{C^2Az,C^{12}H^5}_{\text{Benzonitryle ou cyanure de phényle.}} + 4HO = H^3Az + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}}$$

$$\underbrace{C^2Az,C^{12}H^5}_{\text{Cyanure de phényle de Hoffmann.}} + 4HO = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Anyline ou ammoniaque composée.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}}$$

successivement tout son hydrogène pour des quantités équivalentes de chlore. Lorsque la substitution de l'hydrogène par le chlore se borne à deux molécules, on a le *chloroforme*, dont le véritable nom est celui de *chlorure de méthyle bichloré*, et dont l'importance nous oblige à en parler d'une manière spéciale.

CHLOROFORME OU CHLORURE DE MÉTHYLE BICHLORÉ.



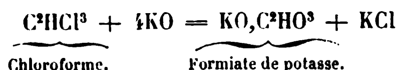
$C^2HCl^2,Cl = 119,29.$

917. **Préparation et propriétés du chloroforme.** — La consommation du chloroforme étant devenue considérable, il serait très-difficile de préparer de grandes quantités de ce produit au moyen de l'éther méthyl-chlorhydrique et du chlore. Soubeiran recommande le procédé suivant, comme étant le plus prompt, le plus commode et le plus économique.

On délaye 10 kil. de chlorure de chaux dans 60 kil. d'eau, et l'on introduit ce lait calcaire dans un alambic de cuivre assez spacieux pour n'en être rempli qu'aux deux tiers; puis on y ajoute 2 kil. d'alcool à 85° centésimaux. On chauffe vivement; vers 80° la réaction se déclare, et la masse déborderait, si l'on ne se hâtait pas d'enlever le feu. La distillation commence alors et se termine presque d'elle-même. Le produit se compose de deux couches; l'inférieure est du chloroforme, qu'on lave avec de l'eau, puis avec un peu de carbonate de potasse, et enfin on le rectifie sur du chlorure de calcium.

Le chloroforme est un liquide incolore, d'une densité de 1,48; son odeur est éthérée et des plus suaves; sa saveur est piquante, puis fraîche et sucrée; il bout à 60°,8, s'enflamme difficilement, et brûle, quand on en imprègne une mèche de coton, avec une flamme verte, en répandant des vapeurs d'acide chlorhydrique. Lorsqu'il est pur, il tombe au fond de l'eau sans perdre sa transparence; d'ailleurs la présence de la moindre quantité d'alcool ou d'éther est indiquée par le dégagement d'hydrogène qui a lieu lorsqu'on l'agite avec un peu de sodium préalablement comprimé entre des feuilles de papier sans colle. Il est un bon dissolvant du caoutchouc, des résines, des corps gras, du phosphore, du soufre et de l'iode.

A chaud, une dissolution alcoolique de potasse convertit promptement le chloroforme en formiate et en chlorure.



$$C^2HCl^3 + 4KO = KO,C^2HO^3 + KCl$$

Chloroforme. Formiate de potasse.

Le chloroforme possède les mêmes propriétés anesthésiques que l'éther, sans en avoir les inconvénients.

Il est aussi un excellent réactif pour découvrir des traces de bromures dans les eaux naturelles. A cet effet, il suffit de concentrer par l'évaporation un peu de l'eau que l'on veut essayer, d'y verser quelques gouttes de chlore et puis un peu de chloroforme : si, par l'agitation, cette substance devient jaunâtre, c'est une preuve de la présence de bromures dans le liquide.

Pour conserver le chloroforme il faut le tenir à l'abri de la lumière, car lorsqu'on l'expose au soleil, en peu de temps il devient acide et sent le chlore : la lumière diffuse exerce, elle aussi, une action décomposante, mais très-lentement.

ÉTHER MÉTHYL-BROMHYDRIQUE OU BROMURE DE MÉTHYLE.



$$C^2H^3,Br = 95.$$

918. **Préparation et propriétés de l'éther méthyl-bromhydrique ou bromure de méthyle.** — En distillant un mélange de 50 parties de brome, de 100 parties d'esprit-de-bois purifié et de 7 parties de phosphore, qu'on ajoute successivement par fragments, et en recueillant les vapeurs dans un récipient refroidi, on obtient le bromure de méthyle sous la forme d'un liquide : ce produit, lavé avec de l'eau refroidie à 0° et légèrement alcalisée, séché et laissé ensuite en contact avec du chlorure de calcium fondu, doit être distillé au bain-marie à la température de 25 à 30 degrés.

Le bromure d'éthyle est un liquide neutre, incolore, limpide, incristallisable, ayant une densité de 1,664, et qui bout à environ 13°. Renfermé dans des tubes scellés à la lampe, il reste incolore pendant longtemps ; mais il n'en est pas ainsi lorsqu'il est conservé dans des flacons ordinaires.

ÉTHER MÉTHYL-IODHYDRIQUE OU IODURE DE MÉTHYLE.



$$C^2H^3,I = 141.$$

919. **Préparation et propriétés de l'éther méthyl-**

iodhydrique ou iodure de méthyle. — On obtient l'iodure de méthyle en distillant 1 partie de phosphore, 8 d'iode et 12 d'esprit-de-bois, et en recueillant le produit dans un récipient refroidi. On le purifie comme le bromure de méthyle (918), à cela près qu'on le rectifie sur un excès de massicot.

L'iodure de méthyle est un liquide incolore dont la densité, déterminée à 22°, est 2,237 : il bout entre 40° et 50° : il ne brûle bien que dans la flamme d'une lampe, et répand alors des vapeurs violettes très-abondantes.

Il se comporte vis-à-vis des métaux précisément comme l'iodure d'éthyle, et donne naissance à des radicaux organo-métalliques entièrement analogues à ceux de l'éthyle. Aussi connaît-on le *zinc-méthyle* et le *mercure-méthyle* (FRANKLAND), le *stan-méthyle* (CAHOURS et RICHE), etc., etc.

ÉTHER MÉTHYL-CYANHYDRIQUE OU CYANURE DE MÉTHYLE.



$C^2H^3,C^2Az = 41.$

920. **Préparation et propriétés de l'éther méthyl-cyanhydrique.** — Les procédés que nous avons indiqués (912) pour préparer l'éther cyanhydrique ordinaire servent également pour préparer l'éther méthyl-cyanhydrique, à cela près qu'on doit se servir de sulfo-méthylate de potasse à la place de sulfovinate, et d'*acétate d'ammoniaque* ou d'*acétamide* au lieu de propionate d'ammoniaque ou de propionamide. Si le produit a été obtenu par double décomposition, c'est-à-dire au moyen du sulfo-éthylate de potasse et du cyanure de potassium, on le purifie en le rectifiant sur l'oxyde de mercure et sur de l'acide phosphorique anhydre. S'il a été préparé par déshydratation, on l'épure en le mettant d'abord en contact avec une solution saturée de chlorure de calcium et en le rectifiant ensuite sur du chlorure de calcium fondu et sur de la magnésie, jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe à 77°.

L'éther méthyl-cyanhydrique ou cyanure de méthyle, connu aussi sous le nom d'*acétonitryle*, est un liquide incolore, doué d'une odeur cyanhydrique et aromatique, bouillant à 77° et se décomposant, sous l'action de la potasse, en ammoniaque et en acétate de potasse.

L'histoire chimique de ce corps est la même que celle de l'éther cyanhydrique normal ou cyanure d'éthyle, à cela près

que, pour se rendre compte de toutes ses réactions, il faut considérer le méthyle (C^2H^3) au lieu de l'éthyle (C^4H^5).

ÉTHERS HALOÏDES CAPROYLIQUES.

920 *bis*. **Ethers haloïdes caproyliques.** — L'Amérique produit une espèce de naphte qui sert comme dissolvant et comme éclairant. Ce produit naturel est formé en grande partie d'un carbure d'hydrogène homologue du gaz des marais, et il occupe le sixième rang dans la série, dont ce même gaz des marais (C^2H^2,H^2) est le premier terme. La densité de ce carbure liquide est 0,669; sous la forme de gaz il présente une densité de 3,05; sa formule, représentant 4 volumes, est $C^{12}H^{14}$ ou $C^{12}H^{12},H^2$.

MM. Pelouze et Cahours, à qui l'on doit ces observations, désignent ce produit naturel par le nom de *caproylène*, et ils le font passer aisément, par une action de substitution, à l'état de *chlorure de caproylène* $C^{12}H^{13},Cl$ homologue du chlorure d'éthyle C^4H^5,Cl, ou de l'éther chlorhydrique. En faisant agir le brome ou l'iode à la place du chlore ils obtiennent le bromure et le chlorure de caproylène, homologues des éthers bromhydrique et iodhydrique. Et ce qui prouve la réalité de l'homologie, c'est que si l'on chauffe l'iodure de caproylène en vase clos avec de l'acétate d'argent, il se décompose en donnant naissance à de l'iodure d'argent et à une sorte d'éther composé, qui, traité par les alcalis, met en liberté l'alcool caproylique $C^{12}H^{14}O^2$. Cet alcool, par des procédés analogues à ceux que nous avons indiqués pour l'alcool ordinaire, peut, comme celui-ci, passer à l'état d'éther haloïde, en se combinant avec le chlore, le brome ou l'iode.

Ce procédé de préparation est essentiellement synthétique.

ISOLOGUES DES ÉTHERS HALOÏDES

Tous les alcools isologues de l'alcool normal ou vinique, soumis à l'action des hydracides halogènes, donnent des produits qui, par leur constitution autant que par leurs propriétés fondamentales, correspondent aux composés que nous venons d'examiner. Ces produits nous offrent trop peu d'importance pour que nous les étudiions en détail ; toutefois, comme exemple des analogies qui rapprochent les espèces chimiques, nous parlerons de quelques-uns d'entre eux.

ÉTHER BENZO-CHLORHYDRIQUE OU CHLORURE DE TOLUÉNYLE.

$C^{14}H^7,Cl = 126,43.$

921. **Préparation et propriétés de l'éther benzo-chlorhydrique ou chlorure de toluényle.** — Si l'on fait arriver du gaz chlorhydrique dans l'alcool benzoïque ($C^{14}H^8O^2$), il se dégage de la chaleur, et le produit de la réaction se partage en deux couches dont l'inférieure se compose d'éther benzo-chlorhydrique : purifié par des rectifications, cet éther se présente sous la forme d'un liquide très-réfringent doué d'une forte odeur, plus pesant que l'eau, et distillant entre 180 et 185°. (CANNIZZARO.)

La potasse caustique le décompose en donnant du chlorure de potassium et de l'alcool benzoïque.

ÉTHER BENZO-CYANHYDRIQUE OU CYANURE DE PHÉNYLE (BENZONITRYLE).

$C^{12}H^5,C^2Az = 103.$

922. **Préparation et propriétés de l'éther benzo-cyanhydrique ou cyanure de phényle.** — De tous les procédés connus pour obtenir cet éther, le plus commode est celui qui consiste à distiller un mélange de benzoate d'ammoniaque sec ou de benzamide ($C^{14}H^7AzO^2$) avec de l'acide phosphorique anhydre. On purifie le produit de la distillation, en le lavant à l'acide chlorhydrique et à l'eau, et en le rectifiant sur des fragments de chlorure de calcium.

L'éther benzo-cyanhydrique ou cyanure de phényle, qu'on nomme aussi *benzonitryle*, est un liquide huileux, incolore, doué d'une forte odeur d'amande amère, peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité, déterminée à 15°, est 1,0073 ; il bout à 191°, brûle avec une flamme fuligineuse, et est décomposé, par les alcalis, en ammoniaque et en acide benzoïque.

Les lois des éthers cyanhydriques (915) lui sont entièrement applicables.

ÉTHERS COMPOSÉS.

923. **Généralités sur les éthers composés.** — *a. Constitution.* Pendant longtemps les chimistes français ont considéré les

éthers composés comme des corps comparables aux sels ammoniacaux ; pour eux, l'hydrogène bicarboné jouait, à l'égard des acides, le même rôle que l'ammoniaque. Par conséquent, l'éther acétique, par exemple, était représenté par la formule



$$C^4H^4,HO,C^4H^3O^3.$$

On voit que, si l'on remplace dans cette formule l'hydrogène bicarboné (C^4H^4) par de l'ammoniaque (AzH^3), on a l'expression de l'acétate d'ammoniaque.

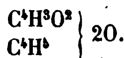
Plus tard les chimistes allemands, imbus des idées dualistiques virent, dans les éthers composés, des sels renfermant un oxyde organique, comparable par ses fonctions chimiques à un oxyde basique ordinaire. Pour eux, l'éther acétique était donc de l'*acétate d'oxyde d'éthyle.*



$$C^4H^5O,C^4H^3O^3.$$

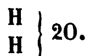
Il est évident que, si on remplaçait l'oxyde d'éthyle (C^4H^5O) par de l'oxyde de potassium (KO), on aurait de l'acétate de potasse.

Aujourd'hui la généralité des chimistes, en adoptant les idées unitaires, considère les éthers composés comme des corps binômes se rattachant au *type eau,* dont la moitié de l'hydrogène serait remplacée par un radical acide, et l'autre moitié par un radical alcoolique. Voici quelle est, dans cet ordre d'idées, la formule de l'éther acétique :



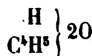
$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O.$$

Remplaçons l'acétyle ($C^4H^3O^2$) et l'éthyle (C^4H^5) par des quantités équivalentes d'hydrogène, on aura de l'eau,



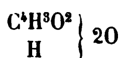
$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} 2O.$$

Si l'on ne remplace que l'acétyle, on obtiendra de l'alcool,



$$\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O$$

Si l'échange se borne à l'éthyle, il se formera de l'acide acétique,



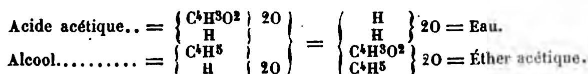
$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O$$

Un éther composé a donc autant d'analogie avec un acide qu'avec un sel, puisque, dans les deux cas, c'est toujours le radical hydrogène ou le radical métal qui est remplacé par un radical alcoolique.

Nous adoptons cette dernière manière de voir, parce qu'elle nous semble la plus commode pour expliquer théoriquement toutes les réactions des éthers.

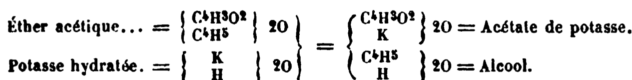
b. Propriétés. — Presque tous les éthers composés sont liquides, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Leur nombre est considérable, car il y en a autant que l'on compte d'acides. Leur composition, étant constante, sert souvent à déterminer ou à vérifier l'équivalent d'un nouvel acide. L'état variable d'hydratation des sels ordinaires, ou bien les changements que ceux-ci peuvent subir par les lavages, empêchent souvent de tirer de leurs analyses des conclusions décisives. Les éthers composés neutres, au contraire, ne sont jamais hydratés, et lorsque leur point d'ébullition est bien déterminé, on peut compter sur leur pureté. Dès lors, leur analyse donne des renseignements positifs sur leur acide constituant, car à coup sûr ils n'en renferment qu'un seul équivalent.

L'eau, par un contact prolongé, décompose les éthers en alcool et en acide normal. On voit que ces deux derniers corps reprennent l'eau qu'ils avaient abandonnée au moment de leur combinaison. En effet, tous les éthers composés provenant d'acides monoatomiques peuvent être considérés comme résultant de la réunion d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'un acide normal, moins deux équivalents d'eau. Prenons toujours comme exemple l'éther acétique :

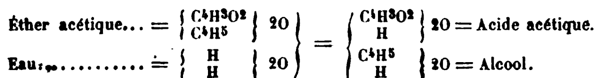


$$\begin{matrix} \text{Acide acétique..} = \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O \\ \text{Alcool..........} = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} 2O \end{matrix} = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} 2O = \text{Eau.} \\ \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O = \text{Éther acétique.} \end{matrix}$$

L'action que les alcalis exercent sur les éthers composés ressemble à celle de l'eau, à cela près qu'elle est beaucoup moins lente. Tout éther bouilli avec une dissolution alcaline se décompose en alcool et en un acide qui reste combiné à l'alcali.



A part la question de temps, les phénomènes représentés par l'équation ci-dessus sont les mêmes que ceux qu'aurait produits l'eau seule ; en effet :



On voit donc que l'alcali joue le même rôle que l'eau, mais un rôle dont les effets sont plus prompts.

L'ammoniaque décompose tous les éthers composés. Si ceux-ci sont à acide organique, un échange s'opère entre le radical acide et une molécule d'hydrogène de l'ammoniaque; il se forme alors une *amide*.

Si les éthers composés sont à acide minéral, l'ammoniaque échange généralement une de ses molécules d'hydrogène par le radical alcoolique, et devient une *ammoniaque composée*.

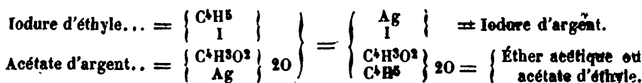
(Clermont.)

c. Préparation. Toute dissolution d'un acide dans l'alcool, étant abandonnée à elle-même pendant longtemps, finit par contenir l'éther composé de l'acide dissous. Pour que ce résultat soit plus prompt, on fait intervenir un acide puissant, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. A cet effet, on dissout dans l'alcool l'acide que l'on veut éthérifier, on ajoute à la dissolution un peu d'acide sulfurique et l'on distille. Ordinairement, l'éther composé passe dans le récipient avec de l'alcool. On peut encore faire arriver du gaz chlorhydrique dans la dissolution alcoolique que l'on fait bouillir dès qu'elle en est saturée.

Les acides les plus faibles peuvent s'éthérifier en peu de temps sans l'intervention d'un acide puissant, pourvu que, renfermés avec l'alcool dans des tubes scellés à la lampe, ils restent exposés à des températures variables suivant leur nature, mais toujours supérieures à 100 degrés. M. Berthelot, à qui l'on doit ce procédé, est même parvenu, en opérant de la même manière, mais à des températures au-dessus de 300°, à obtenir des éthers composés en faisant agir purement et simplement l'éther sulfurique normal sur les acides.

Quel que soit le procédé que l'on aura suivi, c'est toujours par l'eau que l'on isolera les éthers, car, en général, ils y sont insolubles. Pour les purifier, on les lave à plusieurs reprises, on les dessèche en les mettant en contact avec du chlorure de calcium fondu, et enfin on les distille.

M. Wurtz a indiqué un procédé général, qui consiste à chauffer dans un tube fermé de l'iodure d'éthyle ou de tout autre radical alcoolique avec le sel d'argent dont l'acide doit entrer dans l'éther composé. La réaction consiste dans un double échange. Exemple :

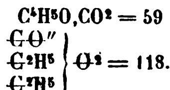


Ce procédé général permet d'obtenir des éthers dont la préparation serait impossible par le procédé ordinaire. Qu'on suppose, en effet, un acide insoluble ou très-peu soluble dans l'alcool : comment pourrait-on l'éthérifier par un procédé qui est fondé sur la solubilité des acides dans l'alcool ? D'un autre côté, tous les homologues de l'alcool vinique ne sont pas ou peuvent ne pas toujours être de bons dissolvants de tous les acides ; sans le procédé de M. Wurtz, on devrait donc renoncer à obtenir des éthers de toute sorte avec ces alcools.

ÉTUDE SPÉCIALE DE QUELQUES ÉTHERS COMPOSÉS.

Nous allons voir que la préparation de certains éthers exige des procédés particuliers, qui, tout en ne se rattachant pas à ceux dont nous venons de parler, n'en infirment pas toutefois le caractère de généralité.

ÉTHER CARBONIQUE OU CARBONATE D'ÉTHYLE.



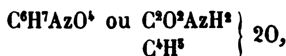
924. Préparation et propriétés de l'éther carbonique. — Pour obtenir l'éther carbonique, on chauffe légèrement de l'éther oxalique dans une cornue tubulée et adaptée à un petit

récipient; puis on y projette successivement des globules de potassium ou de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxyde de carbone : on chauffe alors plus fortement la cornue pour qu'il en distille l'éther carbonique qui se réunira dans le récipient : on le lave à l'eau, on le laisse en contact avec du chlorure de calcium, puis on le distille.

L'éther carbonique est un liquide incolore, d'une odeur agréable, dont la densité est 0,965, celle de sa vapeur étant 4,1. Il bout à 126 degrés. Il brûle avec une flamme bleue, et il est insoluble dans l'eau.

Il réagit, sous l'action de l'eau et sous celle des alcalis, comme tous les autres éthers, en se dédoublant en acide carbonique et en alcool.

Mêlé avec son volume d'ammoniaque liquide, abandonné dans un flacon bouché jusqu'à ce que l'éther ait disparu, et ensuite évaporé dans le vide, il laisse un résidu cristallisé en grandes lames, auquel on a donné le nom d'*uréthane*, et qui n'est que l'éther de l'acide carbamique ou *carbamate d'éthyle*,



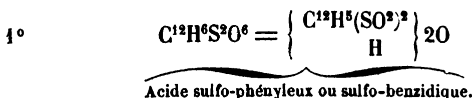
$$C^6H^7AzO^4 \text{ ou } \left.\begin{matrix} C^2O^2AzH^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O,$$

c'est-à-dire une combinaison d'un radical alcoolique avec un *acide amidé*.

925. **Remarque sur la véritable formule de l'acide carbonique et de son éther.** — La formule de l'uréthane montre que celles de l'acide carbonique et de son éther doivent être doublées; en effet, cet acide étant biatomique, il se rapporte aux type eau double (H^4O^4). C'est ainsi qu'en partant de l'acide carbonique considéré comme acide biatomique, on arrive à l'uréthane considéré comme un éther; mais, avant de le démontrer, disons ce que l'on entend par *acide amidé*.

926. **Signification des mots acide amidé et acide conjugué.** — On entend par acide amidé un acide monoatomique dérivé d'un sel ammoniacal à acide biatomique, et appauvri des éléments de deux molécules d'eau [1]. Les acides amidés appartiennent à la famille des *acides conjugués, acides dont le radical carboné contient les éléments de deux radicaux, ou a été modifié par la substitution d'un autre radical à une partie de son hydrogène.*

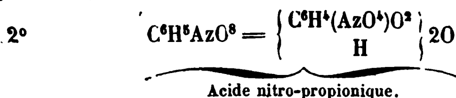
[1] Il y a aussi des acides amidés qui dérivent d'acides monoatomiques dont une



1° $C^{12}H^6S^2O^6 = \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5(SO^2)^2 \\ H \end{matrix} \right\} 2O$

Acide sulfo-phényleux ou sulfo-benzidique.

Ici le radical sulfuryle $(SO^2)^2$ est conjugué avec le radical phényle $(C^{12}H^5)$.

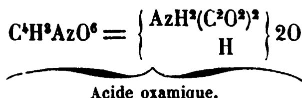


2° $C^6H^5AzO^8 = \left\{ \begin{matrix} C^6H^4(AzO^4)O^2 \\ H \end{matrix} \right\} 2O$

Acide nitro-propionique.

Ici le radical propionyle $(C^6H^5O^2)$ a été modifié par la substitution du radical hyponitride (AzO^4) à une molécule de son hydrogène.

Nous allons voir que, selon la dernière définition générale, les acides amidés constituent une classe particulière d'acides conjugués à radical d'ammonium dont une partie de l'hydrogène est remplacée par un radical acide. Exemple :



$C^4H^3AzO^6 = \left\{ \begin{matrix} AzH^2(C^2O^2)^2 \\ H \end{matrix} \right\} 2O$

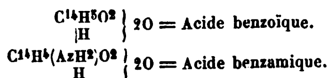
Acide oxamique.

Dans cet acide, la moitié de l'hydrogène du radical ammonium (AzH^4) a été remplacée par deux molécules d'*oxalyle* (C^2O^2).

927. **La formule de l'uréthane montre que celles de l'acide carbonique et de l'éther carbonique doivent être doublées.** — Connaissant la signification des mots *acide conjugué* et *acide amidé*, il nous est facile de suivre les transformations que subit l'acide carbonique pour arriver à l'état d'uréthane.

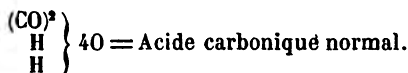
Assignons à l'acide carbonique la formule d'un acide biatomique normal, qui ne peut pas être la même que celle de l'acide anhydre :

molécule d'hydrogène de leur radical carboné a été remplacée par la molécule AzH^2. Exemples :



$\left. \begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix} \right\} 2O$ = Acide benzoïque.

$\left. \begin{matrix} C^{14}H^4(AzH^2)O^2 \\ H \end{matrix} \right\} 2O$ = Acide benzamique.



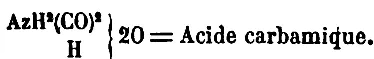
$$\left.\begin{matrix}(CO)^2\\ H\\ H\end{matrix}\right\} 4O = \text{Acide carbonique normal.}$$

Transformons l'acide carbonique en bicarbonate d'ammoniaque :



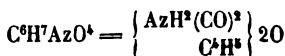
$$\left.\begin{matrix}(CO)^2\\ AzH^4\\ H\end{matrix}\right\} 4O = \text{Bicarbonate d'ammoniaque.}$$

Éliminons de ce dernier sel les éléments de deux molécules d'eau, nous aurons alors :



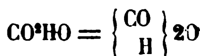
$$\left.\begin{matrix}AzH^2(CO)^2\\ H\end{matrix}\right\} 2O = \text{Acide carbamique.}$$

dans lequel deux molécules de carbonyle (CO) remplacent deux molécules d'hydrogène de l'ammonium (AzH^4). Changeons le radical hydrogène de ce dernier acide pour une molécule d'éthyle, on aura l'uréthane ou carbamate d'éthyle



$$C^6H^7AzO^4 = \left\{\begin{matrix}AzH^2(CO)^2\\ C^4H^5\end{matrix}\right\} 2O$$

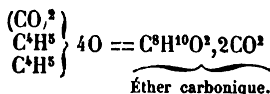
Si l'on avait pris pour point de départ la formule ordinaire de l'acide carbonique



$$CO^2HO = \left\{\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\} 2O$$

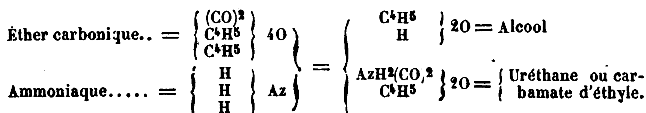
on ne serait arrivé à l'uréthane qu'en dédoublant la formule de l'éthyle, ce qui est impossible.

Si telle est donc la formule de l'acide carbonique, voici quelle sera celle de son éther ou carbonate d'éthyle :



$$\left.\begin{matrix}(CO)^2\\ C^4H^5\\ C^4H^5\end{matrix}\right\} 4O = \underbrace{C^8H^{10}O^2,2CO^2}_{\text{Éther carbonique.}}$$

Dès lors la génération de l'uréthane par l'action de l'ammoniaque sur l'éther carbonique, s'explique d'une manière très-simple :

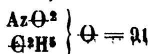


$$\text{Éther carbonique..} = \left\{\begin{matrix}(CO)^2\\ C^4H^5\\ C^4H^5\end{matrix}\right\} 4O \quad \text{Ammoniaque.....} = \left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\} Az \quad = \quad \left\{\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\} 2O = \text{Alcool} \quad \left\{\begin{matrix}AzH^2(CO)^2\\ C^4H^5\end{matrix}\right\} 2O = \text{Uréthane ou carbamate d'éthyle.}$$

ÉTHER NITRIQUE OU AZOTATE D'ÉTHYLE.



$$C^4H^5O,AzO^5 = 91.$$

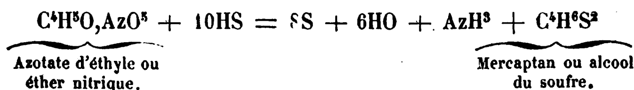


$$\left.\begin{matrix}AzΘ^2\\ Θ^2H^5\end{matrix}\right\} Θ = 91$$

928. Préparation et propriétés de l'éther nitrique. — On prépare l'éther nitrique en chauffant légèrement un mélange d'un volume d'acide azotique concentré et de deux volumes d'alcool auxquels on ajoute un peu de nitrate d'urée pour prévenir la formation de vapeurs nitreuses. On purifie le produit distillé en le lavant avec une dissolution légèrement alcaline, en le faisant digérer sur du chlorure de calcium et en le distillant de nouveau.

L'azotate d'éthyle est un liquide possédant une odeur suave et une saveur sucrée qui laisse un arrière-goût amer : sa densité déterminée à 17° est 1,112. Il bout à 85° ; sa vapeur brûle avec une flamme blanche. Chauffé au-dessus de son point d'ébullition, il détone. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose immédiatement, tandis qu'il résiste à une dissolution aqueuse de ce même alcali.

Voici la réaction la plus curieuse de cet éther. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique au travers d'une dissolution tiède d'éther nitrique dans l'alcool ammoniacal, il se dépose du soufre, il se forme de l'ammoniaque et du *mercaptan* ou alcool du soufre.

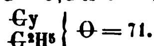


$$\underbrace{C^4H^5O,AzO^5}_{\text{Azotate d'éthyle ou éther nitrique.}} + 10HS = 8S + 6HO + AzH^3 + \underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{Mercaptan ou alcool du soufre.}}$$

ÉTHER CYANIQUE OU CYANATE D'ÉTHYLE.

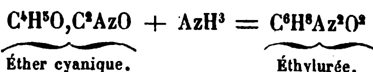


$$C^4H^5O,C^2AzO = 71$$



929. Préparation et propriétés de l'éther cyanique. — Quand on distille au bain d'huile un mélange intime de deux parties de sulfovinate de potasse et d'une partie de cyanate de potasse bien sec et récemment préparé (367), et qu'on reçoit dans un récipient refroidi les vapeurs qui proviennent de la réaction, on obtient un liquide qui, chauffé dans une cornue jusqu'à ce que sa température marque 100 degrés, se fige et constitue alors l'*éther cyanurique* ($C^{12}H^{15}O^3,C^6Az^3O^3$). Si l'on distille ce composé, et si l'on recueille seulement le produit qui passe à 60°, on aura alors l'éther cyanique sous la forme d'un liquide incolore et très-mobile, dont la densité est 0,898, et le point d'ébullition à 60°. Sa vapeur provoque une toux suffocante et un fort larmoiement. (M. WURTZ).

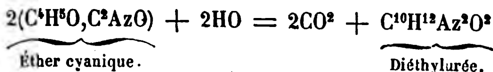
Mis en contact avec l'ammoniaque, il en est dissous et instantanément décomposé avec élévation de température. Le produit de la décomposition est de l'*éthylurée*, dont nous connaîtrons la nature en parlant de l'*urée*.



$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO}_{\text{Éther cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}}$$

On voit que les éléments de l'ammoniaque s'unissent à ceux de l'éther pour former un troisième corps.

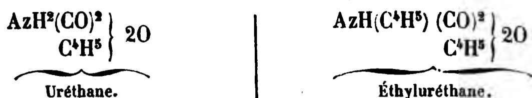
L'éther cyanique est dédoublé immédiatement par l'eau en acide carbonique et *diéthylurée*.



$$\underbrace{2(C^4H^5O,C^2AzO)}_{\text{Éther cyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{C^{10}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Diéthylurée.}}$$

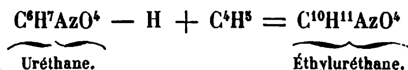
Lorsqu'on expose à la chaleur du bain-marie un tube scellé à la lampe et renfermant un mélange de volumes égaux d'éther cyanique et d'alcool absolu, une réaction a lieu, qui donne naissance à un liquide bouillant vers 178°, dont la composition ne diffère de celle de l'uréthane (927) que par un équivalent d'hy-

drogène qui se trouve remplacé par un équivalent d'éthyle ; aussi, ce nouveau produit porte-t-il le nom d'*éthyluréthane*, nom justifié par sa formule comparée à celle de l'uréthane.



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} AzH^2(CO)^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O}_{\text{Uréthane.}} \quad \Bigg| \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} AzH(C^4H^5)\,(CO)^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O}_{\text{Éthyluréthane.}}$$

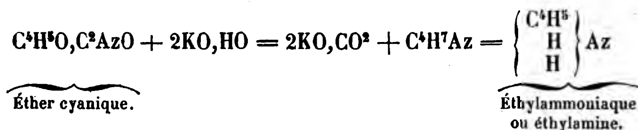
ou bien encore



$$\underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Uréthane.}} - H + C^4H^5 = \underbrace{C^{10}H^{11}AzO^4}_{\text{Éthyluréthane.}}$$

Toutes ces réactions sont remarquables sans doute, mais elles ne présentent pas aux chimistes autant d'intérêt que celle qui est déterminée par les alcalis, et qui, entre les mains de M. Wurtz, a occasionné la belle et importante découverte des *ammoniaques composées*.

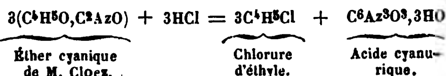
Quand on chauffe de l'éther cyanique avec une dissolution de potasse, il y a formation de carbonate de potasse et d'*éthylammoniaque* ou *éthylamine*, qui représente de l'ammoniaque, dont une molécule d'hydrogène est remplacée par une molécule d'éthyle, sans que ses propriétés chimiques soient nullement altérées.



$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO}_{\text{Éther cyanique.}} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + C^4H^7Az = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Éthylammoniaque ou éthylamine.}}$$

En parlant des alcaloïdes, nous reviendrons sur cette réaction [1].

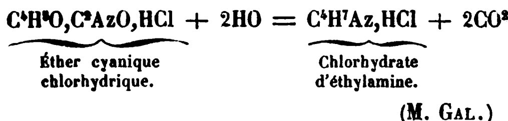
[1] M. Cloez a obtenu un isomère de l'éther cyanique, en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'éthylate de soude. Ce nouveau corps soumis à l'action de l'acide chlorhydrique et de l'eau se décompose, non pas en acide carbonique et en éthylamine, comme l'éther de M. Wurtz, mais en chlorure d'éthyle et en acide cyanurique.



$$\underbrace{3(C^4H^5O,C^2AzO)}_{\text{Éther cyanique de M. Cloez.}} + 3HCl = \underbrace{3C^4H^5Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + \underbrace{C^6Az^3O^3,3HO}_{\text{Acide cyanurique.}}$$

On remarquera que le mode de décomposition de l'isomère découvert par M. Cloez est le même que celui de tous les éthers composés ordinaires, tandis que l'éther

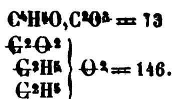
L'éther cyanique soumis à un courant de gaz chlorhydrique, absorbe de ce gaz en donnant naissance au composé C^4H^5O, C^2AzO,HCl. Ce corps est liquide et bout entre 108° et 112°; mais au contact de l'eau, il se décompose en acide carbonique qui se dégage et en chlorhydrate d'éthylamine qui reste dissous dans l'eau.



$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO,HCl}_{\text{Éther cyanique chlorhydrique.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^7Az,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'éthylamine.}} + 2CO^2$$

(M. Gal.)

ÉTHER OXALIQUE OU OXALATE D'ÉTHYLE.



$$C^4H^5O,C^2O^3 = 73$$

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C}^2\mathrm{O}^2 \\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5 \\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5 \end{matrix}\right\} \mathrm{O}^2 = 146.$$

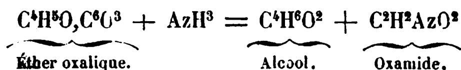
930. **Préparation et propriétés de l'éther oxalique.** — Pour obtenir cet éther, on introduit dans une cornue adaptée à un récipient bitubulé 4 parties de sel d'oseille, 4 parties d'alcool, puis on ajoute peu à peu 5 parties d'acide sulfurique concentré : on distille jusqu'à ce que le produit se trouble par l'addition de l'eau : à ce moment on change de récipient et l'on continue de distiller sans refroidir. En ajoutant de l'eau au produit distillé, on met en liberté un liquide huileux et lourd, qu'on fait passer à l'aide d'une pipette dans une capsule chauffée à 100° pour le débarrasser de l'éther sulfurique qui l'accompagne et que l'eau n'a pu dissoudre ; enfin, on le fait digérer sur du chlorure de calcium et on le rectifie en ne recueillant le produit que lorsqu'il a atteint la température de 184 degrés.

L'éther oxalique est un liquide incolore, limpide, oléagi-

cyanique préparé par le procédé de M. Wurtz, se décompose d'une manière toute particulière, que l'on pourrait presque appeler anomale. Cette différence autorise donc à considérer le composé découvert par M. Cloez comme le véritable éther cyanique, dont la constitution est la même que celle de tous les éthers composés ordinaires $= \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2Az \end{matrix}\right\} O^2$, et à attribuer à l'éther cyanique de M. Wurtz, la formule $\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az$, formule qui le ferait dériver de l'ammoniaque.

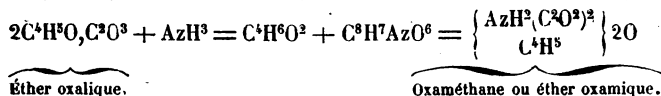
neux et un peu aromatique; sa densité est 1,093; il bout à 184° et la densité de sa vapeur est 5,078. Il s'altère promptement lorsqu'il est humide, et les alcalis le décomposent rapidement en alcool et en acide oxalique.

L'ammoniaque liquide mêlée avec de l'éther oxalique le trouble immédiatement et fait déposer une substance blanche, identique avec l'*oxamide* obtenue pour la première fois par M. Dumas, en distillant de l'oxalate neutre d'ammoniaque, et qui a été considérée comme le type des *amides*.



$$\underbrace{C^4H^5O,C^6O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2H^2AzO^2}_{\text{Oxamide.}}$$

Si, au lieu d'ammoniaque liquide, on opère avec de l'ammoniaque gazeuse, ou mieux encore, si l'on fait un mélange d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque et d'une dissolution alcoolique d'éther oxalique, et si on le soumet à l'évaporation, on obtient une substance parfaitement cristallisée, que M. Dumas, à qui l'on en doit la découverte, a dénommée *oxaméthane*, corps congénère de l'uréthane.



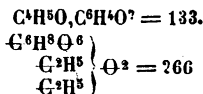
$$\underbrace{2C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^8H^7AzO^6 = \left\{\begin{matrix} AzH^2(C^2O^2)^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O}_{\text{Oxaméthane ou éther oxamique.}}$$

Tout ce que nous avons dit (927) sur la véritable formule de l'acide carbonique et de son éther est exactement applicable à l'éther oxalique et à son acide, celui-ci étant biatomique.

La découverte de l'acide oxalique, due à Thénard, fit sensation parmi les chimistes, qui trouvaient étrange qu'un corps plus dense que l'eau, et dont le point d'ébullition était très élevé, eût droit néanmoins à la dénomination générique d'*éther*, qui jusqu'alors n'avait été accordée qu'à des corps d'une faible densité et facilement volatils.

ÉTHER MUCIQUE OU MUCATE D'ÉTHYLE.

$$C^4H^5O,C^6H^4O^7 = 133.$$



$$\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^6H^8\text{Ꝋ}^6 \\ \text{Ꞓ}^2H^5 \\ \text{Ꞓ}^2H^5 \end{matrix}\right\} \text{Ꝋ}^2 = 266$$

Le seul motif qui nous fait parler de cet éther, c'est d'offrir

l'occasion aux jeunes élèves de préparer un *éther cristallisé*, qui par cela même ne manqua pas de fixer l'attention lors de sa découverte faite par M. Malaguti en 1836.

931. **Préparation et propriétés de l'éther mucique.** — Pour préparer cet éther, on dissout, à l'aide d'une douce chaleur, 1 partie d'acide mucique dans 4 parties d'acide sulfurique concentré : dès que la dissolution est devenue noire, on la laisse refroidir, et l'on y verse 4 parties d'alcool dont la densité sera 0,814. Après 24 heures de repos, la masse est figée ; on l'agite avec de l'alcool, on la jette sur un filtre, et on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

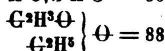
Cet éther cristallise en prismes à quatre pans, terminés par une seule face droite et d'une limpidité parfaite. Il est insipide d'abord, cependant il laisse un arrière-goût amer. Il est soluble dans l'eau et l'alcool bouillant qui le laissent déposer en beaux cristaux par le refroidissement. Humecté avec de l'ammoniaque liquide, il perd sa limpidité, dégage de l'alcool et passe à l'état de *mucamide* ($C^6H^6AzO^6$). (MALAGUTI.)

La formule de l'éther mucique, celle de son acide, ainsi que de tous ses dérivés, doivent être doublées, attendu que l'acide mucique est biatomique.

ÉTHER ACÉTIQUE OU ACÉTATE D'ÉTHYLE.



$$C^4H^5O,C^4H^3O^3 = 88.$$



$$\left.\begin{matrix} \text{Є}^2H^3\text{Θ} \\ \text{Є}^2H^5 \end{matrix}\right\} \text{Θ} = 88$$

932. **Préparation et propriétés de l'éther acétique.** — Quand on chauffe, dans une cornue adaptée à un récipient plongé dans l'eau froide, un mélange de 6 parties d'alcool très-concentrées, de 4 parties d'acide acétique cristallisable et de 1 partie d'acide sulfurique, il distille un liquide qui, lavé avec l'eau, desséché par le chlorure de calcium et rectifié, constitue l'éther acétique. Ordinairement, on arrête la distillation lorsque le volume du liquide qui a passé dans la cornue est sensiblement égal à celui de l'alcool employé.

On peut remplacer l'acide acétique cristallisable par de l'acétate de soude. A cet effet, on introduit dans une cornue 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'alcool à 90 degrés. Le produit distillé est mêlé avec de la

chaux qui sature l'acide libre, puis rectifié au bain-marie sur du chlorure de calcium fondu.

L'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur agréable et éthérée, dont la densité à 15° est 0,89. Il bout à 74°, et la densité de sa vapeur est égale à 3,067. Il brûle avec une flamme blanc-jaunâtre. Quand il est sec, il est inaltérable ; mais, s'il est humide, il devient promptement acide. Il est un peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Les dissolutions alcalines le décomposent avec rapidité. Mis en contact prolongé avec de l'ammoniaque liquide, il donne naissance à de l'*acétamide* ($C^4H^5AzO^2$).

(Dumas, Malaguti et Leblanc.)

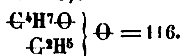
Sous l'action de la lumière il peut changer successivement tout son hydrogène pour du chlore. (Leblanc.)

Cet éther a été découvert, en 1759, par le comte de Lauraguais.

ÉTHER BUTYRIQUE OU BUTYRATE D'ÉTHYLE.



$$C^4H^5O,C^8H^7O^3 = 116.$$



$$\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = 116.$$

933. **Préparation et propriétés de l'éther butyrique.** — Nul éther composé n'est aussi facile à préparer que l'éther butyrique. Il suffit de faire bouillir, pendant quelques minutes, un mélange d'alcool, d'acide butyrique et d'acide sulfurique : on obtient ainsi un liquide qu'on purifie en le lavant avec du lait de chaux, en le faisant digérer sur du chlorure de calcium et en le rectifiant ensuite.

L'éther butyrique est un liquide très-mobile, dont la densité, à 0°, est 0,902 ; celle de sa vapeur est 4,04. Il bout à 119°, il est peu soluble dans l'eau, et il se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est douceâtre et son odeur rappelle celle de l'*ananas*. Cette dernière propriété rend la préparation de l'éther butyrique une expérience de cours assez intéressante, puisqu'on ne manque pas de rapprocher l'odeur nauséabonde de l'acide butyrique avec le parfum suave du produit de son éthérification (876).

L'éther butyrique est décomposé par les alcalis ; l'ammoniaque le fait passer à l'état de *butyramide* ($C^8H^9AzO^2$).

Il est employé pour améliorer les eaux-de-vie et pour parfumer les bonbons à la place d'essence d'ananas.

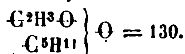
HOMOLOGUES DES ÉTHERS ÉTHYLIQUES

Tous les éthers composés provenant d'alcools à radical C^nH^{n+1} sont des homologues des éthers à radical éthyle. Nous nous bornerons à l'examen de quelques espèces à radical *amyle* et à radical *méthyle*.

ACÉTATE D'AMYLE OU ÉTHER AMYL-ACÉTIQUE.



$$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3 = 130$$



$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} O = 130.$$

934. **Préparation et propriétés de l'éther amyl-acétique.** — On prépare l'éther amyl-acétique ou acétate d'amyle en distillant un mélange de 2 p. d'acétate de potasse, 1 p. d'huile de pommes de terre et 1 p. d'acide sulfurique concentré : on lave le produit avec de l'eau alcaline, on le sèche en le laissant en contact avec du chlorure de calcium, et ensuite on le distille sur du massicot.

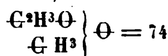
L'acétate d'amyle est un liquide incolore, volatil sans décomposition, bouillant vers 125°. La densité de sa vapeur est égale à 4,458. Les alcalis le décomposent en acide acétique et en alcool valérique (huile de pommes de terre).

L'odeur de poire que possède cet éther l'a fait adopter par les parfumeurs anglais pour la préparation du *pear-oil* (essence de poire), qui, en grande partie, se compose d'une solution d'acétate d'amyle dans l'alcool.

Nous voyons encore ici une substance fétide, telle que l'huile de pommes de terre, se transformer, en s'éthérifiant, en un corps d'une odeur agréable. Nous pourrions étendre cette observation à l'*essence de pomme*, très-employée par les confiseurs anglais, et qui n'est que du *valérate d'amyle*, c'est-à-dire un composé provenant de deux substances (l'*huile de pommes de terre* et l'*acide valérique*) dont l'odeur est repoussante.

ACÉTATE DE MÉTHYLE OU ÉTHER MÉTHYL-ACÉTIQUE.





935. Préparation et propriétés de l'acétate de méthyle ou éther méthyl-acétique. — Pour obtenir l'acétate de méthyle, on distille 2 p. d'esprit-de-bois, 1 p. d'acide acétique cristallisable et 1 p. d'acide sulfurique concentré. Le produit est mis en contact avec du chlorure de calcium fondu et pulvérisé. En agitant à plusieurs reprises le mélange, il se forme deux couches, dont la supérieure est de l'acétate de méthyle impur, qu'on purifie en le distillant d'abord sur de la chaux vive, ensuite sur du chlorure de calcium fondu.

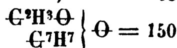
L'éther méthyl-acétique est un liquide dont l'odeur rappelle celle de l'éther acétique. Sa densité est 0,919, et celle de sa vapeur est 2,570. Il bout à 58°, et il est décomposé promptement, et surtout à chaud, par les alcalis et par les acides puissants.

ISOLOGUES DES ÉTHERS ÉTHYLIQUES

Tous les éthers composés dérivés d'alcools n'ayant point pour radical C^nH^{n+1}, sont des isologues des éthers éthyliques. Leur peu d'importance nous dispense d'en parler longuement : aussi nous bornerons-nous à l'*éther acéto-benzoïque*.

ACÉTATE DE TOLUÉNYLE OU ÉTHER ACÉTO-BENZOÏQUE.





936. Préparation et propriétés de l'acétate de toluényle ou éther acéto-benzoïque. — Lorsqu'on dissout l'alcool benzoïque (hydrate de toluényle) dans l'acide acétique, et qu'on ajoute à la liqueur un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique, on voit se rendre à la surface une huile qui est l'éther acéto-benzoïque. (CANNIZZARO.)

Cette huile est incolore, plus pesante que l'eau, d'une odeur aromatique agréable, rappelant celle de certaines poires. Elle distille, sans s'altérer, à 210°.

Une dissolution de potasse la dédouble en acide acétique et en alcool benzoïque.

ÉTHERS COMPOSÉS MIXTES OU A DEUX RADICAUX

Nous terminerons l'étude des éthers composés par quelques mots sur une classe d'éthers découverte par M. Chancel, dans lesquels on trouve deux radicaux différents, si tant est que leur acide soit biatomique.

937. **Généralités sur les éthers composés mixtes.** — Tous les éthers neutres dont les acides sont biatomiques peuvent renfermer deux radicaux alcooliques de différente nature. Cherchons un exemple dans un éther neutre à acide biatomique, et dont nous ayons déjà parlé.

Nous avons dit que la véritable formule de l'éther oxalique doit être la formule ordinaire doublée.

$$\text{Soit donc } 2C^4H^5O,C^2O^3 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)^2 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5\end{matrix}\right\} 4O$$

Si, par la pensée, nous remplaçons une molécule d'éthyle (C^4H^5) par une molécule de méthyle (C^2H^3) ou d'amyle ($C^{10}H^{11}$), ou par tout autre radical alcoolique, nous aurons un *éther composé mixte*.

En général, ces éthers mixtes s'obtiennent par la distillation de deux sels viniques. Exemple :

$$\left.\begin{matrix}\text{Oxalo-vinate de potasse...} = \left\{\begin{matrix}(C^2O^2)^2 \\ K \\ C^4H^5\end{matrix}\right\} 4O \\ \text{Sulfométhylate de potasse.} = \left\{\begin{matrix}(SO^2)^2 \\ K \\ C^2H^3\end{matrix}\right\} 4O\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C^2O^2)^2 \\ C^2H^3 \\ C^4H^5\end{matrix}\right\} 4O = \text{Oxalate de méthyle et d'éthyle.} \\ \left.\begin{matrix}(SO^2)^2 \\ K \\ K\end{matrix}\right\} 4O = \text{Sulfate de potasse.}\end{matrix}\right.$$

Toutes les réactions des *éthers composés mixtes* peuvent être prévues par la connaissance des propriétés des éthers neutres non mixtes et contenant les mêmes radicaux.

RÉSUMÉ.

912. On peut préparer l'*éther cyanhydrique* ou *cyanure d'éthyle* (C^4H^5,Cy) soit en distillant un mélange équiatomique de cyanure de potassium et de sulfovinate de potasse, soit en distillant du propionate d'ammoniaque ou de la propionamide avec de l'anhydride phosphorique.

913. La densité de l'éther cyanhydrique est 0,811; cet éther bout à 82°, dégage du méthyle (C^2H^3) par l'action du potassium, et, traité par une dissolution bouillante de potasse, forme du propionate de potasse ($KO,C^6H^5O^3$) en dégageant de l'ammoniaque.

914. Ce qui reste après la soustraction de 4 molécules d'eau d'un sel organique ammoniacal, ou de 2 molécules d'eau d'une amide, est toujours un cyanure à radical alcoolique, quoiqu'on ait cru pendant quelque temps qu'il appartenait à une classe de corps appelés *nitryles.* Mais *les nitryles ne sont que des cyanures.*

915. La *première loi des éthers cyanhydriques* exprime le fait général suivant : toutes les fois qu'un sel ammoniacal organique perd 4 molécules d'eau, il se transforme en un cyanure dont le radical renferme 2 molécules de carbone de moins que le radical contenu dans le sel.

La *deuxième loi* établit que, lorsqu'un cyanure organique éprouve l'action des alcalis hydratés, il se décompose en ammoniaque et en un sel alcalin dont le radical acide renferme 2 molécules de carbone de plus que le radical du cyanure.

916. En chauffant ensemble 2 parties de sel marin, 1 partie d'esprit-de-bois et 3 parties d'acide sulfurique, on obtient l'*éther méthyl-chlorhydrique* (C^2H^3,Cl) sous la forme d'un gaz dont la densité est 1,736, qui brûle avec une flamme bordée de vert et qui peut passer, par l'action du chlore, à l'état de *chloroforme.*

917. On prépare en grand le *chloroforme* (C^2HCl^2,Cl) en distillant un mélange de 10 parties de chlorure de chaux, de 60 parties d'eau et de 2 parties d'alcool à 85°. Le chloroforme a une odeur agréable un peu sucrée : il bout à 60°,8, sa densité est 1,48 : il dissout bien les résines, les corps gras et le caoutchouc : il est décomposé en chlore et en acide formique lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse. Il est un bon anesthésique.

918. On prépare l'*éther méthyl-bromhydrique* (C^2H^3,Br) en distillant un mélange de 50 parties de brome, de 100 parties d'esprit-de-bois et de 7 parties de phosphore. Cet éther bout à 13°; sa densité est 1,664. Il ne se conserve pas en contact avec l'air.

919. L'*éther méthyl-iodhydrique* (C^2H^3,I) est le produit de la distillation d'un mélange formé de 8 parties d'iode, de 12 parties d'esprit-de-bois et de 1 partie de phosphore. C'est un liquide qui bout entre 40° et 50° et qui se comporte à l'égard des métaux comme l'éther iodhydrique.

920. En distillant de l'acétate d'ammoniaque ou de l'acétamide avec de l'acide phosphorique anhydre, ou bien en chauffant un mélange équiatomique de cyanure de potassium et de sulfo-méthylate de potasse, on obtient l'*éther méthyl-cyanhydrique* (C^2H^3,C^2Az) ou *cyanure de méthyle*,

liquide bouillant à 77° et se décomposant en acide acétique et ammoniaque par l'action des alcalis.

920 *bis*. On peut obtenir les éthers haloïdes caproyliques, en traitant par le chlore, ou par le brome, ou par l'iode une espèce de naphte qui en Amérique sert à éclairer. Ce produit naturel une fois réctifié présente la composition du caproylène ($C^{12}H^{14}$ ou $C^{12}H^{12},H^2$).

921. On prépare l'éther *benzo-chlorhydrique* ($C^{14}H^7,Cl$) ou *chlorure de toluényle* en saturant de l'alcool benzoïque avec du gaz chlorhydrique. C'est un liquide très-odorant qui distille entre 180° et 185°.

922. L'*éther benzo-cyanhydrique* ou *benzo-nitryle* ($C^{12}H^5,C^2Az$) est le produit de la distillation d'un mélange de benzoate d'ammoniaque ou de benzamide et d'acide phosphorique anhydre. Il a l'aspect d'une huile; il a l'odeur d'amande amère et bout à 191°.

923. Les *éthers composés* ont été considérés tour à tour comme des sels à base d'hydrogène bicarboné, comparables aux sels ammoniacaux; plus tard, comme des sels dont la base est un oxyde d'un radical alcoolique; enfin, comme des corps binômes se rattachant au type eau. Par leur mode de préparation, ils peuvent être considérés comme une combinaison équiatomique d'un alcool et d'un acide normal moins les éléments de deux molécules d'eau. Ils sont tous ramenés à l'état d'alcool et d'acide normal dès qu'ils subissent l'action prolongée de l'eau ou celle des alcalis. Mis en contact avec l'ammoniaque, ils engendrent des *amides* si leur radical acide est de nature organique, ou des *ammoniaques composées* si leur radical acide est de nature minérale. On les prépare soit par l'action réciproque d'un acide et d'un alcool, soit par double échange au moyen de l'iodure d'éthyle et d'un sel d'argent.

924 à **927**. En faisant agir du potassium sur l'éther oxalique, on obtient l'éther carbonique (C^4H^5O,CO^2), liquide qui bout à 126° et qui, dissous dans l'ammoniaque, donne naissance à de l'*uréthane* dont la formule, qui est celle d'un éther composé à *acide amidé*, montre que les formules de l'éther carbonique et de l'acide carbonique doivent être doublées.

On entend par *acide amidé* un acide monoatomique dérivé d'un sel ammoniacal à acide biatomique et appauvri des éléments de deux molécules d'eau. Tout acide amidé appartient à la famille des *acides conjugués*, ainsi dénommés à cause qu'ils contiennent deux radicaux fonctionnant ensemble comme un seul radical.

928. L'*éther nitrique* (C^4H^5O,AzO^5) ou *azotate d'éthyle* provient de l'action réciproque d'un volume d'acide azotique concentré et de 2 volumes d'alcool. Cet éther bout à 85° et, traité par du gaz sulfhydrique, passe à l'état de *mercaptan*, en dégageant de l'ammoniaque.

929. En distillant ensemble 2 parties de sulfovinate de potasse et 1 partie de cyanate de potasse, on obtient de l'*éther cyanique* (C^4H^5O,C^2AzO), qui bout à 60° et que l'ammoniaque change en *éthylurée*, tandis que l'eau le fait passer à l'état de *diéthylurée*. Chauffé en vase clos avec de l'alcool, il donne naissance à de l'*éthyluréthane*, et soumis à l'action des alcalis, il engendre de l'*éthylamine*, qui est la première ammoniaque composée que l'on ait connue.

930. L'*éther oxalique* (C^4H^5O,C^2O^3) est le produit de la distillation

d'un mélange de sel d'oseille, d'acide sulfurique et d'alcool. Cet éther bout à 184°; il se décompose sous l'influence de l'humidité; sous l'action de l'ammoniaque, il donne de l'*oxamide*, qui est le type des amides. Le gaz ammoniac le fait passer à l'état d'*oxaméthane* ou d'*éther oxamique*.

931. L'alcool, en agissant sur l'acide mucique dissous dans de l'acide sulfurique, donne naissance à de l'*éther mucique* ($C^4H^5O,C^6H^4O^7$), qui est un corps cristallisé que l'ammoniaque fait passer à l'état de *mucamide*.

932. Si l'on chauffe un mélange d'alcool, d'acide acétique et d'acide sulfurique, il distille de l'*éther acétique* ($C^4H^5O,C^4H^3O^3$), qui, purifié, bout à 74° et brûle avec une flamme blanc-jaunâtre. Il est inaltérable tant qu'il est sec. Par l'action de l'ammoniaque, il donne naissance à de l'*acétamide*.

933. L'*éther butyrique* ($C^4H^5O,C^8H^7O^3$) se forme dès qu'on chauffe un mélange d'alcool, d'acide butyrique et d'acide sulfurique. Il bout à 119°, a l'odeur d'*ananas* et produit de la *butyramide* par son contact avec l'ammoniaque.

934. En distillant un mélange d'huile de pommes de terre, d'acides sulfurique et acétique, on obtient l'*acétate d'amyle* ou *éther amyl-acétique* ($C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$). Il bout vers 125°, et il est remarquable par son odeur de poire.

935. On prépare l'*éther méthyl-acétique* ($C^2H^3O,C^4H^3O^3$) ou *acétate de méthyle* en distillant de l'esprit-de-bois, de l'acide acétique et de l'acide sulfurique. Il bout à 58°, et il se décompose facilement par l'action des alcalis et par celle de l'eau.

936. L'*éther acéto-benzoïque* ($C^{14}H^7O,C^4H^3O^3$) ou *acétate de toluényle* se forme lorsqu'on ajoute un mélange d'acides sulfurique et acétique à une dissolution acétique d'alcool benzoïque. Cet éther bout à 210°, a une odeur aromatique, et il se décompose, par l'action de la potasse, en alcool benzoïque et en acide acétique.

937. On appelle *éthers composés mixtes*, les éthers qui renferment deux radicaux alcooliques différents. Ces éthers ne peuvent être produits que par des acides biatomiques.

LXIe LEÇON

HYDROGÈNE BICARBONÉ ET SES HOMOLOGUES. — ALCOOLS A RADICAUX BIATOMIQUES OU GLYCOLS.

Pour terminer la revue des produits que nous avons tirés de l'alcool, il nous reste encore à parler de l'hydrogène bicarboné, dont nous connaissons déjà le procédé de préparation et quelques-unes de ses principales propriétés (253-254).

938. **Action de l'hydrogène bicarboné sur l'acide sulfurique normal.** — Lorsque, suivant les indications de M. Berthelot, on introduit, en plusieurs fois, 900 grammes d'acide sulfurique pur dans un ballon de 30 à 32 litres rempli d'hydrogène bicarboné et contenant quelques kilogrammes de mercure, et que l'on soumet le tout à une agitation violente et continue pendant plusieurs jours, le gaz est presque entièrement absorbé, et il y a formation d'acide sulfovinique ; si l'on étend d'eau cet acide et si on le soumet à l'ébullition, on obtient de l'alcool normal de la même nature que celui qui provient de la fermentation du sucre.

939. **Action de l'hydrogène bicarboné sur l'acide brom-**

hydrique. — En chauffant à 100°, pendant 100 heures, et en vase clos, une dissolution aqueuse saturée à froid d'acide bromhydrique en présence d'hydrogène bicarboné, on obtient de l'éther bromhydrique, d'où l'on pourrait isoler l'alcool à l'aide des alcalis. (BERTHELOT.)

Les chimistes qui supposent que l'alcool renferme de l'hydrogène bicarboné, trouveront dans ces deux expériences un grand appui à leur hypothèse.

940. **Action des halogènes sur l'hydrogène bicarboné.** — *Action du chlore.* Nous savons que lorsque l'on expose à la lumière diffuse un mélange de volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné, les deux gaz se combinent et donnent naissance à l'huile des Hollandais (254).

La composition de ce corps est telle qu'elle peut faire supposer que la combinaison est directe, sans aucun phénomène de substitution : en effet, il ne se dégage pas d'acide chlorydrique, et sa formule déduite de l'analyse, est



$$C^4H^4Cl^2$$

Mais si la liqueur des Hollandais est soumise à l'action ultérieure du chlore sous l'influence de la lumière solaire, il y a alors dégagement d'acide chlorhydrique, elle perd successivement tout son hydrogène et passe à l'état de sesquichlorure de carbone.



$$C^4Cl^4,2Cl = C^4Cl^6$$

M. Régnault est parvenu à isoler tous les termes intermédiaires de la série chlorée, que nous allons réunir dans le tableau suivant :

SÉRIE DES ESPÈCES CHLORÉES OBTENUES A L'AIDE DU CHLORE ET DE L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

	NOM.		Point d'ébullition.	Densité.
1°	Liqueur des Hollandais............	= $C^4H^4Cl^2$	82°,5	1,256
2°	— — monochloré.	$C^4H^3Cl^3$	115	1,422
3°	— — bichloré....	$C^4H^2Cl^4$	135	1,576
4°	— — trichloré...	C^4HCl^5	153	1,610
5°	— — quadrichloré	C^4Cl^6	180	2,000

Les quatre premiers composés traités convenablement par une dissolution alcoolique de potasse, perdent les éléments de l'acide chlorhydrique, et leurs formules deviennent alors

1°...........	C^4H^3Cl	ou hydrogène bicarboné	monochloré.
2°...........	$C^4H^2Cl^2$	—	—	bichloré.
3°...........	C^4HCl^3	—	—	trichloré.
4°...........	C^4Cl^4	—	—	quadrichloré.

D'où la conclusion que la formule de la liqueur des Hollandais n'est point $C^4H^4Cl^2$, mais



$$C^4H^3Cl,HCl$$

et que ce corps est un produit d'un phénomène de substitution, ainsi que tous ses dérivés.

Telle a été, pendant longtemps, la manière de voir des chi-

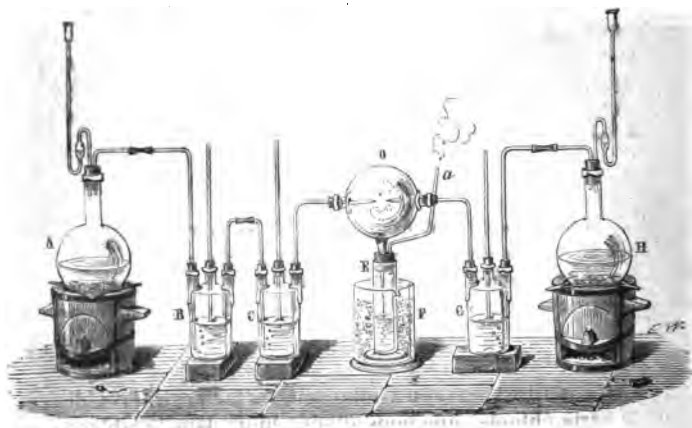


Fig. 235. — Appareil pour la préparation de la liqueur des Hollandais.

A source de gaz oléifiant ou hydrogène bicarboné.
B flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique concentré destiné à retenir les vapeurs d'alcool et d'éther.
C flacon laveur contenant une dissolution de potasse destinée à retenir l'acide carbonique.
D ballon à trois tubulures où se mêlent les deux gaz.
E éprouvette dans laquelle est engagée la troisième tubulure du ballon D; elle est destinée à recueillir la liqueur des Hollandais à mesure qu'elle se forme.
F récipient contenant des fragments de glace destinés à refroidir l'éprouvette E.
a tube de dégagement par où s'échappe l'excès de gaz.
G flacon laveur contenant de l'eau.
H source de chlore.

mistes; mais M. Wurtz a montré qu'il en est autrement, et avant de dire pourquoi nous verrons comment on peut se pro-

curer la liqueur des Hollandais, qui, de tous ces corps, est le seul qui ait pour nous de l'intérêt.

941. **Préparation de la liqueur des Hollandais.** — *a. Par voie directe.* On fait arriver dans un ballon à trois tubulures deux courants, l'un de chlore et l'autre d'hydrogène bicarboné; par leur mélange, ces deux gaz donnent naissance à l'huile des Hollandais qui s'écoulera par la troisième tubulure (*fig.* 235) dans un récipient refroidi. Le liquide obtenu est agité à plusieurs reprises avec de l'eau, puis distillé plusieurs fois alternativement avec de l'acide sulfurique et de la potasse.

b. Par le procédé de M. Limpricht. On dirige de l'hydrogène bicarboné, ou du gaz d'éclairage dans une cornue renfermant 2 parties de peroxyde de manganèse, 3 parties de sel marin, 4 parties d'eau et 5 parties d'acide sulfurique. Le tube abducteur du gaz ne doit plonger que de 2 centimètres au-dessous de la surface du mélange propre à donner le chlore. On chauffe doucement, et, vers la fin de l'opération, on élève la température pour distiller la liqueur des Hollandais qui s'est formée.

c. Par le procédé de M. Hofmann. On chauffe une certaine quantité de perchlorure d'antimoine ($SbCl^5$) dans une cornue à laquelle on adapte un tube réfrigérant dirigé en haut, et on fait passer dans le liquide à la fois un courant de chlore et un courant de gaz oléfiant. Dans une atmosphère de vapeur de perchlorure la combinaison de ces deux gaz s'effectue avec la plus grande facilité.

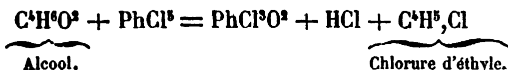
Dès que la cornue est remplie de liqueur des Hollandais on distille et on recueille à part ce qui passe au dessous de 100°. Une autre rectification fournit le produit à l'état de pureté.

942. **Propriétés de la liqueur des Hollandais.** — La liqueur des Hollandais est une huile incolore, d'une saveur douceâtre, aromatique et d'une odeur éthérée particulière. Sa densité est 1,256 à 12°. Elle bout à 82°,5 sous la pression de 756^{mm}. La densité de sa vapeur est 3,478. Elle est inflammable et brûle avec une flamme verte, très-fuligineuse, en répandant des vapeurs chlorhydriques. Elle ne rougit pas le tournesol. Elle est presque insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Les dissolutions aqueuses alcalines, ainsi que l'acide sulfurique concentré, n'attaquent pas la liqueur des Hollandais.

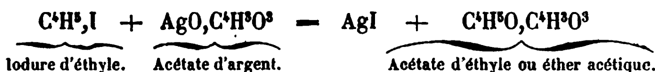
943. **Constitution de la liqueur des Hollandais selon M. Wurtz.** — On sait qu'en traitant l'alcool normal par du per-

chlorure de phosphore, on obtient de l'éther chlorhydrique ou chlorure d'éthyle.



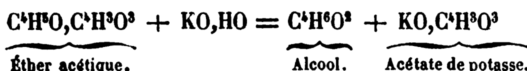
$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^4H^5,Cl}_{\text{Chlorure d'éthyle.}}$$

On sait également que si l'on fait agir sur du chlorure d'éthyle ou, pour plus de commodité, sur du bromure ou de l'iodure d'éthyle de l'acétate d'argent, on obtient de l'acétate d'éthyle.



$$\underbrace{C^4H^5,I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} + \underbrace{AgO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'argent.}} = AgI + \underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'éthyle ou éther acétique.}}$$

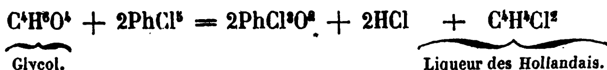
Enfin, si l'on traite l'éther acétique ou l'acétate d'éthyle par la potasse, on reproduit de l'alcool.



$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + KO,HO = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}}$$

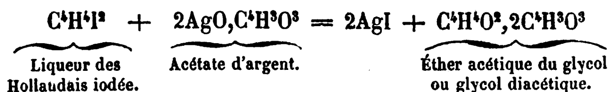
Toutes ces réactions se reproduisent parallèlement, si l'on opère sur le *glycol* qui est un *alcool biatomique*, comme nous le verrons bientôt.

Ainsi, en faisant agir le perchlorure de phosphore sur le glycol, on obtient la liqueur des Hollandais.



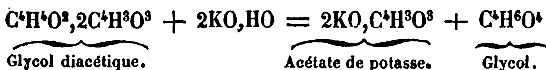
$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 2PhCl^5 = 2PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}}$$

En traitant l'huile des Hollandais bromée ou iodée, par de l'acétate d'argent, on obtient l'éther acétique du glycol.



$$\underbrace{C^4H^4I^2}_{\text{Liqueur des Hollandais iodée.}} + \underbrace{2AgO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'argent.}} = 2AgI + \underbrace{C^4H^4O^2,2C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique du glycol ou glycol diacétique.}}$$

Si l'on traite ce glycol diacétique par la potasse, on régénère le glycol.



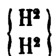
$$\underbrace{C^4H^4O^2,2C^4H^3O^3}_{\text{Glycol diacétique.}} + 2KO,HO = \underbrace{2KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}}$$

De la comparaison de ces faits, il découle la conséquence que la liqueur des Hollandais est au glycol ce que l'éther chlorhydrique est à l'alcool, et que, par conséquent, la liqueur des Hollandais est l'éther chlorhydrique du glycol ou chlorure d'éthylène, nom qu'il portait déjà depuis longtemps.



$$C^4H^4,Cl^2$$

944. **L'hydrogène bicarboné est un groupe moléculaire biatomique.** — Les faits et les raisonnements qui précèdent amènent à cette nouvelle conséquence ; à savoir, que l'hydrogène bicarboné est un corps biatomique, c'est-à-dire que dans les composés il peut se substituer à un équivalent double et en jouer le rôle ; c'est pourquoi, contrairement aux radicaux monoatomiques, lorsqu'il passe à l'état de chlorure, il se combine avec deux molécules de chlore, et non pas avec une seule ; aussi se rattache-t-il au type hydrogène double



$$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\}$$

Nous considérerons donc désormais l'hydrogène bicarboné comme le type des radicaux biatomiques, de ces radicaux qui sont isolables et isolés, et qui peuvent entrer en combinaison directe avec d'autres corps, par addition pure et simple et non nécessairement par double décomposition.

944 *bis*. **Préparation et propriétés de la liqueur des Hollandais du brome, ou bromure d'éthylène.** — Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du brome dans du gaz oléifiant, le brome se décolore presque instantanément et se change en un liquide éthéré qu'on purifie, après l'avoir lavé à l'eau alcaline, en le distillant alternativement avec de l'acide sulfurique et de la baryte caustique. Ce liquide est le bromure d'éthylène C^4H^4,Br^2, substance incolore, très-fluide, d'une saveur sucrée et d'une odeur agréable. Sa densité est 2,163 à 21°. Son point d'ébullition est à 129°,5 sous la pression de 762^{mm}. La densité de sa vapeur est égale à 6,485.

Le bromure d'éthylène est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il est attaqué par le chlore au soleil, et ne l'est point par le brome.

944 *ter*. **Préparation et propriétés de l'iodure d'éthylène.** — On introduit de l'iode dans un matras à long col que

l'on chauffe à 55 ou 60°, et on fait arriver du gaz oléifiant pur. L'iode fond, absorbe le gaz, et toute la masse finit par se transformer en un corps jaune ou blanc, qu'on purifie en le lavant d'abord avec une lessive de potasse et en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant.

L'iodure d'éthylène forme de longues aiguilles soyeuses ou des tables incolores, d'une saveur douceâtre et d'une odeur éthérée, pénétrante, qui cause des maux de tête. Il fond à 73° et se décompose à 85° ; sous l'influence de la lumière, il jaunit un peu. Insoluble dans l'eau, il se dissout assez dans l'alcool.

L'acide sulfurique le décompose entre 150° et 200°. Une dissolution alcoolique de potasse agit sur l'iodure d'éthylène comme sur la liqueur des Hollandais.

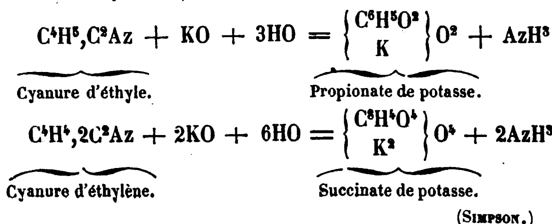
944 *quater*. **Préparation et propriétés du cyanure d'éthylène.** — On introduit dans un grand ballon un mélange de 2 équivalents de cyanure de potassium et de 1 équivalent de bromure d'éthylène, avec une quantité notable d'alcool d'une densité égale à 0,840, et l'on chauffe au bain-marie. Au col du ballon est adapté un réfrigérant de Liebig, incliné de telle sorte que les vapeurs qui s'y condensent rentrent dans le ballon. Aussitôt que le cyanure de potassium est converti en bromure, on décante la liqueur alcoolique et on la soumet à la distillation, jusqu'à ce que le résidu prenne une consistance qui le rende demi-fluide. Ce résidu est filtré encore chaud, et traité par une solution concentrée de chlorure de calcium, qui met en liberté une huile rougeâtre. Cette huile, après avoir été lavée à l'éther et exposée pendant quelque temps à une température de 140°, constitue le *cyanure d'éthylène*.

A la température ordinaire, le cyanure d'éthylène, qu'on n'a pas encore obtenu à un grand état de pureté, a l'aspect d'une masse demi-solide cristalline, d'une couleur brune, fusible au-dessous de 50°, ne pouvant pas être distillé, très-soluble dans l'eau et l'alcool, et peu soluble dans l'éther.

Chauffé avec une dissolution de potasse, il dégage de l'ammoniaque et donne naissance à de l'acide succinique. Il se comporte donc comme un nitryle, puisqu'on voit le carbone du cyanogène se grouper avec celui du radical éthylénique, et former ainsi un acide plus carboné que celui qui se rattache à l'éthylène.

En se rappelant ce que nous avons dit sur la décomposition des nitryles par la potasse, on voit combien est grande la rela-

tion entre la transformation du cyanure d'éthyle et celle du cyanure d'éthylène.



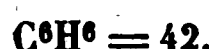
$$\underbrace{C^4H^5,C^2Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + KO + 3HO = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Propionate de potasse.}} + AzH^3$$

$$\underbrace{C^4H^4,2C^2Az}_{\text{Cyanure d'éthylène.}} + 2KO + 6HO = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^8H^4O^4 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Succinate de potasse.}} + 2AzH^3$$

(Simpson.)

PRINCIPAUX HOMOLOGUES DE L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

PROPYLÈNE OU TRITYLÈNE.



$$C^6H^6 = 42.$$

945. **Préparation et propriétés du propylène.** — Dans une cornue tubulée, communiquant avec un récipient refroidi, on introduit un mélange formé de parties égales de glycérine sirupeuse et d'iodure de phosphore, que l'on prépare en dissolvant dans le sulfure de carbone 25 grammes de phosphore et 200 grammes d'iode, et en évaporant le liquide dans un courant d'acide carbonique.

On commence la réaction à l'aide d'une légère chaleur. Dans le récipient refroidi se condensent environ 30 grammes de *propylène iodé*, qui, introduit dans un petit ballon avec 150 grammes de mercure et 50 à 60 grammes d'acide chlorhydrique fumant, ne tarde pas à dégager du propylène, surtout avec le concours initial d'une très-légère chaleur.

Pour obtenir le gaz propylène très-pur, il faut laisser perdre les premières portions et diriger le reste à travers un tube refroidi à — 40°. (Berthelot.)

Le propylène est un gaz incolore non permanent, doué d'une odeur particulière, comme phosphorée, et d'une saveur douceâtre et suffocante. Sa densité est 1,498. L'eau en absorbe $\frac{1}{7}$ à $\frac{1}{17}$ de son volume, l'alcool absolu en absorbe 12 à 13 fois son volume, et l'acide acétique cristallisable 5 volumes seulement. L'acide sulfurique fumant ou concentré absorbe le propylène en grande quantité, en produisant de l'acide *propyl* ou *trityl-sulfurique*. L'acide chlorhydrique l'absorbe également, en produisant du *chlorure de tritylène*.

BUTYLÈNE OU TÉTRYLÈNE.

$C^8H^8 = 56.$

946. Préparation et propriétés du butylène. — Le gaz d'éclairage renferme une substance gazeuse à la température ordinaire, mais liquéfiable à — 18°. Si l'on dirige donc un courant de gaz d'éclairage, dans un serpentin refroidi à cette température et communiquant avec un ballon étranglé, on pourra se procurer du butylène liquide, qui, à la moindre élévation de température, passera à l'état gazeux (*fig.* 236).



Fig. 236. — Appareil pour préparer le butylène.

A source de gaz d'éclairage.
B cloche tubulée servant de réfrigérant au serpentin *s*.
t tube par où s'écoule la partie fondue du mélange réfrigérant.
s serpentin.
C vase en verre rempli de mélange réfrigérant dans lequel plonge le matras étranglé *m* destiné à recueillir le butylène.

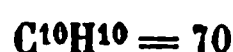
Sous forme liquide, le butylène a une densité de 0,617 ; à l'état de gaz, elle est 1,926.

Le butylène est à peine soluble dans l'eau, et il est très-so-

luble, au contraire, dans l'alcool, qui l'abandonne lorsqu'on l'étend d'eau.

L'acide sulfurique en absorbe au moins cent fois son propre volume.

AMYLÈNE.



$$C^{10}H^{10} = 70$$

947. Préparation et propriétés de l'amylène. — En distillant de l'*huile de pommes de terre* (alcool amylique) avec du chlorure de zinc ou de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un mélange de deux liquides, dont le plus volatil est l'*amylène*, et le moins volatil un corps isomère, le *paramylène* ($C^{20}H^{20}$). Si l'on soumet ce mélange à une distillation fractionnée, en ne recueillant que la portion qui distille à 35°, on obtient l'*amylène* pur sous la forme d'un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur de choux pourris, brûlant avec une flamme blanche, et dont la vapeur a une densité de 2,386.

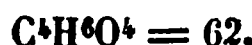
Tous ces carbures d'hydrogène sont biatomiques, et nous allons en avoir la preuve en étudiant les glycols.

ALCOOLS BIATOMIQUES OU GLYCOLS

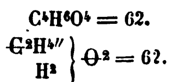
En parlant brièvement des *alcools biatomiques*, nous ne croyons pas nous éloigner de notre sujet principal, qui est l'histoire de l'alcool normal; nous pensons, au contraire, la compléter en faisant mieux connaître la nature et l'importance de l'hydrogène bicarboné et de ses homologues.

La découverte des glycols est due à M. Wurtz, qui, par suite des travaux de M. Berthelot sur la triatomicité de l'*alcool glycérique* (glycérine), conçut l'idée qu'entre deux groupes unimoléculaire et trimoléculaire, il devait en exister un autre à deux molécules. C'est ce que l'expérience a confirmé.

GLYCOL.



$$C^4H^6O^4 = 62.$$



$$\left.\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^{4\prime\prime} \\ \text{H}^2 \end{matrix}\right\} \text{O}^2 = 62.$$

948. Préparation du glycol par le procédé de M. Atkinson. — On introduit dans un ballon 1 partie de bromure

d'éthylène, 1 partie d'acétate de potasse et 2 parties d'alcool à 85° centésimaux. On chauffe le ballon au bain-marie après l'avoir mis en communication avec un réfrigérant de Liebig, disposé de manière à permettre aux vapeurs d'alcool condensées de refluer dans le ballon. La réaction est terminée au bout de quelques jours d'ébullition, si l'on a opéré avec un kilogramme de bromure d'éthylène. Les produits de la réaction sont du bromure de potassium et du glycol monoacétique, qu'on isole en le soumettant à la distillation, et en ne recueillant que ce qui passe entre 180 et 185 degrés.

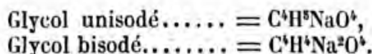
Pour tirer le glycol de ce composé, on le fait bouillir avec une solution saturée d'hydrate de baryte, qu'on a soin d'ajouter par petites portions jusqu'à ce que la liqueur soit franchement alcaline. On chauffe ensuite pendant une heure ou deux, et si la réaction alcaline se manifeste encore au bout de ce temps, on peut considérer la décomposition comme complète. On enlève alors l'excès de baryte, en faisant passer un courant d'acide carbonique au travers de la liqueur alcaline, et l'on évapore au bain-marie la solution filtrée, qui renferme de l'acétate de baryte et du glycol. En arrêtant l'évaporation dès que l'acétate de baryte commence à se déposer dans le sein de la solution chaude, et en ajoutant à la liqueur refroidie deux fois son volume d'alcool concentré, on détermine un abondant précipité d'acétate de baryte. On filtre la liqueur alcoolique, qu'on évaporera au bain-marie jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé et on l'introduit ensuite dans une cornue tubulée, chauffée au bain d'huile et portant un thermomètre dans sa tubulure. La température se maintient longtemps entre 100 et 110°; dès que ce dernier point est dépassé, le thermomètre s'élève rapidement vers 180°. A ce moment, on change de récipient pour recevoir le glycol qui distille. On achève la distillation en élevant graduellement la température du bain d'huile jusque vers 300°. La cornue doit être spacieuse, car il arrive souvent que le contenu se boursoufle.

Pour purifier le glycol, on n'a plus qu'à le distiller de nouveau dans une petite cornue tubulée et à recueillir seulement la portion qui distille à 197 degrés indiqués par un thermomètre dont le réservoir plongera dans la vapeur et non dans le liquide.

949. **Propriétés du glycol.** — Le glycol est un liquide incolore, un peu visqueux, inodore, doué d'une saveur sucrée.

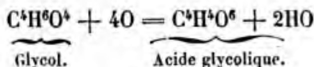
Sa densité à 0° est 1,125 ; celle de sa vapeur est 2,164. Il bout sans s'altérer à 197°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, mais extrêmement peu dans l'éther. Par ses propriétés dissolvantes, il se trouve placé entre l'eau et l'alcool.

Traité par le sodium, il se combine avec une et deux molécules de ce métal en échange d'une et deux molécules d'hydrogène qu'il dégage, et on a ainsi :



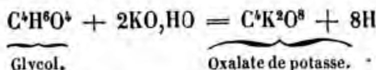
Glycol unisodé...... = $C^4H^5NaO^4$,
Glycol bisodé........ = $C^4H^4Na^2O^4$.

Soumis à l'action lente du noir de platine, il absorbe deux molécules d'oxygène, abandonne deux molécules d'eau et passe à l'état d'acide glycolique.



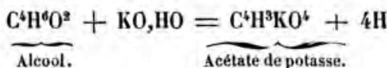
$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 4O = \underbrace{C^4H^4O^6 + 2HO}_{\text{Acide glycolique.}}$$

Quand on fait agir l'hydrate de potasse sur le glycol à une température de 25°, il y a dégagement d'une quantité notable d'hydrogène et formation d'acide oxalique.



$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 2KO,HO = \underbrace{C^4K^2O^8 + 8H}_{\text{Oxalate de potasse.}}$$

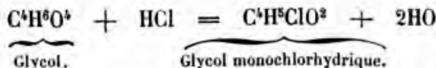
Cette réaction rappelle celle de l'alcool qui, sous l'influence de la potasse, donne de l'acide acétique et de l'hydrogène.



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + KO,HO = \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse.}} + 4H$$

Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, il donne naissance à de la liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène (943).

L'acide chlorhydrique, en agissant sur le glycol, élimine les éléments de deux molécules d'eau et produit le *glycol monochlorhydrique*.



$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + HCl = \underbrace{C^4H^5ClO^2 + 2HO}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}}$$

Ce composé, traité par la potasse, perd les éléments de l'acide chlorhydrique et passe à l'état d'oxyde d'éthylène.



$$\underbrace{C^4H^5ClO^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} - HCl = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}$$

L'oxyde d'éthylène semblerait être au glycol ce que l'éther sulfurique ou l'oxyde d'éthyle est à l'alcool.

L'iodure d'éthyle, en agissant sur le glycol unisodé et bisodé, lui enlève le sodium, qui se trouve remplacé par des quantités équivalentes d'éthyle.

Le glycol peut se combiner avec une, deux ou trois molécules d'oxyde d'éthylène, en formant des composés bien définis.

Enfin, la préparation même du glycol montre que ce corps peut échanger une ou deux molécules de son hydrogène pour une ou deux molécules de radical acide et constituer de véritables éthers composés, qui, par l'action ultérieure des alcalis, mettront en liberté le glycol.

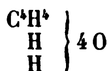
949 *bis*. **Synthèse du glycol.** — M. Wurtz a montré que l'oxyde d'éthylène se combine directement à l'eau pour régénérer le glycol. On opère cette synthèse en chauffant, pendant quelques jours, l'oxyde d'éthylène avec de l'eau dans un matras très-fort et scellé à la lampe. Le produit de la réaction possède une saveur sucrée d'où l'on tire le glycol par une distillation fractionnée. Lorsque le glycol a passé, ce qui distille vers 250° est une combinaison de l'oxyde d'éthylène avec la moitié moins d'eau que celle qui se trouve dans le glycol normal. Cette combinaison a été découverte par M. Lourenço.

Enfin l'oxyde d'éthylène se combine avec le glycol dans les mêmes circonstances où il se combine avec l'eau, et donne naissance à un composé triatomique, qui se forme aussi en petite quantité dans la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau.

De sorte que 1, 2, 3 molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se combiner avec 2 molécules d'eau pour former, par voie de synthèse directe, des composés de plus en plus compliqués, mais pourtant très-simples dans leur constitution moléculaire.

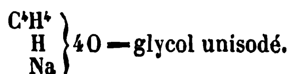
950. **Constitution du glycol.** — Les réactions du glycol ont une analogie frappante avec celles de l'alcool, à cela près que plusieurs d'entre elles se passent entre deux molécules d'hydrogène au lieu d'une. Admettons donc, pour le prouver ensuite,

que dans le glycol deux molécules d'hydrogène jouent le rôle de radical, comme une seule molécule de ce même corps joue le rôle de radical dans l'alcool. Voici la formule du glycol, d'après cette hypothèse :

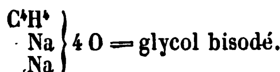


Voyons maintenant s'il nous sera facile d'expliquer les réactions que nous venons de passer en revue.

Le sodium se substitue à une molécule d'hydrogène et engendre :

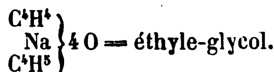


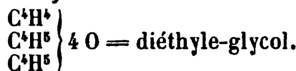
Agit-il sur deux molécules d'hydrogène, il donne naissance à



On sait que dans l'alcool le sodium ne peut remplacer qu'une seule molécule d'hydrogène.

Fait-on agir l'iodure d'éthyle sur ces deux composés, le sodium cédera la place à l'éthyle :



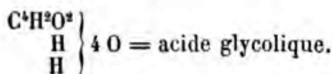


Le glycol, sous l'action de l'hydrate de potasse, change ses deux molécules d'hydrogène contre les deux molécules de potassium, et tout l'hydrogène de la molécule biatomique C^4H^4 est remplacé par autant d'oxygène, et de là, formation d'oxalate de potasse :



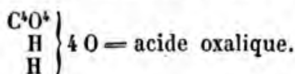
Une oxydation lente du glycol sous l'influence du noir de platine détermine la combustion de la moitié de l'hydrogène de la

molécule biatomique C^4H^4, qui devient $C^4H^2O^2$, et le glycol est alors :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} 4\,O = \text{acide glycolique.}$$

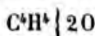
Si l'oxydation est plus énergique, le reste de l'hydrogène de la molécule $C^4H^2O^2$ est brûlé à son tour, et on a, dans ce cas :



$$\left.\begin{matrix} C^4O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} 4\,O = \text{acide oxalique.}$$

Sous l'influence des mêmes agents, l'alcool ordinaire s'oxyde et passe à l'état d'acide acétique.

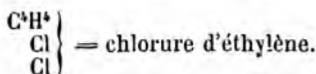
Élimine-t-on du glycol les éléments de deux molécules d'eau, il reste l'oxyde d'éthylène,



$$C^4H^4 \} 2\,O$$

précisément comme il reste de l'oxyde d'éthyle, lorsqu'on déshydrate l'alcool.

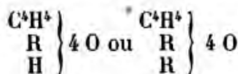
Si l'on remplace dans le glycol les deux molécules d'hydrogène radical par du chlore, et si en même temps on le désoxyde, ce qui reste appartient au type hydrochlorique :



$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \text{chlorure d'éthylène.}$$

Il en arrive autant pour l'alcool, à cela près qu'une seule molécule d'hydrogène est remplacée par une molécule de chlore.

Enfin, si l'on change une ou deux molécules d'hydrogène radical par un ou deux radicaux acides, on a les combinaisons comparables aux éthers composés des alcools monoatomiques.



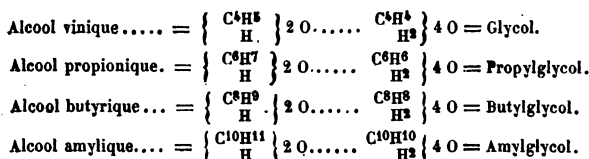
$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ R \\ H \end{matrix}\right\} 4\,O \text{ ou } \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ R \\ R \end{matrix}\right\} 4\,O$$

Il faut donc conclure, avec M. Wurtz, que nulle formule ne convient mieux au glycol que celle que nous avons admise par hypothèse, et que le glycol est un véritable alcool, mais un alcool biatomique.

Il est un véritable alcool, car il peut engendrer un éther simple, un éther haloïde, un éther composé et un acide; en un mot, il est apte à subir les principales métamorphoses qui caractérisent les alcools.

951. **Le glycol est le type des alcools biatomiques.** — La découverte du glycol ne constitue pas un fait isolé dans la science. Déjà M. Wurtz en a fait connaître trois autres qui suivent le glycol normal, comme les alcools propionique, butyrique et amylique suivent l'alcool normal ou vinique.

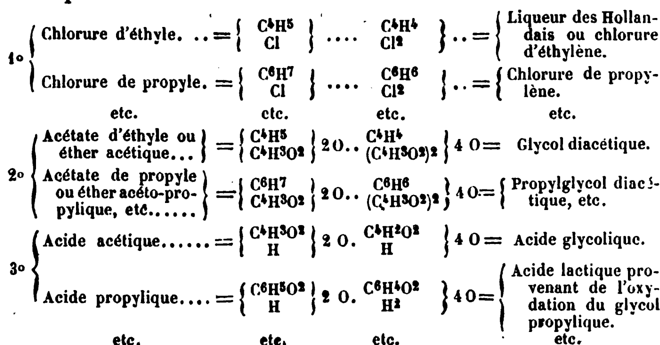
Les relations qui existent entre ces deux classes d'alcools sont rendues évidentes par le tableau suivant :



Alcool vinique.....	= $\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O$	......	$\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Glycol.
Alcool propionique.	= $\left\{\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O$	......	$\left\{\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Propylglycol.
Alcool butyrique...	= $\left\{\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O$	......	$\left\{\begin{matrix} C^8H^8 \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Butylglycol.
Alcool amylique....	= $\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O$	......	$\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Amylglycol.

On voit que, dans leur composition, les glycols ne diffèrent des alcools à radical C^nH^{n+1}, que par deux équivalents d'oxygène qu'ils renferment en plus. Appartenant au type eau double, ils correspondent à 4 molécules d'eau, dont la moitié de l'hydrogène = 2 est représentée par un groupe moléculaire biatomique.

Si l'on suivait les glycols dans leurs métamorphoses, on les trouverait toujours réunis par des rapports qu'on pourrait appeler naturels, pareils à ceux qui lient les alcools entre eux. Exemple :



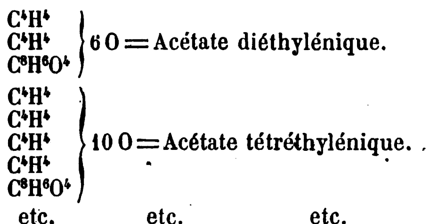
1°	Chlorure d'éthyle..	= $\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$	....	$\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$	.. = Liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène.
	Chlorure de propyle.	= $\left\{\begin{matrix} C^6H^7 \\ Cl \end{matrix}\right\}$	....	$\left\{\begin{matrix} C^6H^6 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$	.. = Chlorure de propylène.
	etc.	etc.		etc.	etc.
2°	Acétate d'éthyle ou éther acétique...	= $\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} 2\,O$	..	$\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Glycol diacétique.
	Acétate de propyle ou éther acéto-propylique, etc.....	= $\left\{\begin{matrix} C^6H^7 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} 2\,O$	..	$\left\{\begin{matrix} C^6H^6 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Propylglycol diacétique, etc.
3°	Acide acétique......	= $\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O$	.	$\left\{\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Acide glycolique.
	Acide propylique....	= $\left\{\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O$	.	$\left\{\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4\,O$	= Acide lactique provenant de l'oxydation du glycol propylique.
	etc.	etc.		etc.	etc.

Il n'y a pas de témérité à prédire qu'on découvrira autant de glycols qu'il y a d'alcools à radical C^nH^{n+1}, et qu'un jour le groupe des *alcools biatomiques* sera aussi nombreux que celui des alcools monoatomiques.

Comme à chaque groupe chimique il faut donner un noyau ou un type, il est tout simple que l'on ait mis à cette place le glycol.

Les examens des autres glycols ne pouvant pas entrer dans le cadre de ces leçons, nous renvoyons au mémoire de M. Wurtz (*Annales de chimie et de physique*, t. LV, p. 400, sér. 3[e]), ceux qui voudraient des détails sur ces corps intéressants.

951 *bis*. **Remarques sur l'oxyde d'éthylène et sur l'acide oxalique dérivé du glycol.** — Le rapprochement que nous avons fait plus haut (949) entre l'oxyde d'éthylène et l'oxyde d'éthyle pouvait faire croire à une communauté de propriétés chimiques, qui est loin d'exister. D'abord, rien que ce que nous avons dit à propos de la synthèse du glycol, suffirait à montrer combien l'oxyde d'éthyle est éloigné de l'oxyde d'éthylène, et pour éviter toute erreur à cet égard, nous allons faire connaître certaines propriétés qui feront de ce dernier composé un des corps les plus remarquables de la chimie. Ainsi l'oxyde d'éthylène $C^4H^4O^2$ se combine directement, sans élimination d'eau, avec les hydracides, notamment avec l'acide chlorhydrique, et forme le glycol monochlorhydrique $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H\\Cl\end{matrix}\right\}2O$. Il se comporte avec les oxacides à la façon d'un oxyde ordinaire, et, suivant les proportions d'après lesquelles il s'y combine, il donne naissance à des composés plus ou moins polyatomiques. Exemple :



$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^8H^6O^4\end{matrix}\right\}6O = \text{Acétate diéthylénique.}$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\\C^4H^4\\C^8H^6O^4\end{matrix}\right\}10O = \text{Acétate tétréthylénique.}$$

etc. etc. etc.

Ces polyacétates, en se saponifiant, produisent des alcools polyéthyléniques de plus en plus compliqués.

Cependant l'oxyde d'éthylène chasse de leurs combinaisons la magnésie, le peroxyde de fer et l'alumine, et lui-même est chassé à son tour, par la potasse, de sa combinaison hydrochlorique.

On ne peut donc pas lui contester les allures d'une base, mais d'une base alcaloïdique quand il se combine avec les hydracides; d'une base ordinaire quand il remplace dans les dissolutions salines des bases faibles ; d'un oxyde à radical alcoolique, lorsqu'il sort de ses combinaisons avec certains acides organiques.

Enfin, l'oxyde d'éthylène se combine directement avec l'ammoniaque et donne naissance à une base ammoniacale très-énergique.

D'après toutes ces étranges propriétés, il est impossible de le rapprocher de l'oxyde d'éthyle.

On se ferait également une grande illusion, si l'on confondait la formation de l'acide oxalique, par l'oxydation du glycol, avec la même formation dans de nombreux cas d'oxydation dont plusieurs substances nous donnent l'exemple. Ici, l'apparition de l'acide oxalique est une preuve d'une décomposition profonde de la molécule à la suite d'une oxydation énergique, car avec cet acide d'autres produits prennent naissance ; dans le cas du glycol, au contraire, la molécule se modifie, mais son groupement reste inaltéré, et il n'apparaît aucun signe de décomposition. Il est évident que, dans ce cas, l'acide oxalique est dans le même rapport de constitution avec le glycol que l'acide acétique l'est avec l'alcool. Si, en effet, on remplace dans l'alcool ordinaire deux molécules d'hydrogène par deux molécules d'oxygène, on a l'acide acétique.



Si l'on remplace dans le glycol 4 molécules d'hydrogène par autant d'oxygène, on a l'acide oxalique.



On le voit, dans les deux cas, l'édifice moléculaire est modifié et non détruit. D'ailleurs, dans le cas où l'acide oxalique est le résultat d'une modification profonde d'une molécule organique

soumise à une action oxydante énergique on ne parvient jamais à reconstituer, au moyen de l'acide oxalique, la molécule décomposée, tandis qu'en soumettant à une action réductrice l'acide oxalique, on peut le convertir en acide glycolique.

(Schulze.)

951 *ter*. **La conversion du glycol en acide oxalique est une nouvelle preuve de la biatomicité de cet acide.** — Si l'observation pure et simple des faits montre la relation étroite qui existe entre le glycol et l'acide oxalique (relation qu'on ne découvre dans aucun cas connu de formation de ce même acide par oxydation), on est forcé de convenir que l'acide oxalique doit être biatomique, et qu'il doit contenir 4 molécules de carbone et non 2, ainsi qu'on a l'habitude de l'admettre. On n'a qu'à comparer entre elles les deux formules précédentes pour voir qu'il ne peut pas en être autrement. D'ailleurs, quoi de plus naturel qu'un alcool biatomique engendre, en s'oxydant, un acide biatomique ? Les alcools unimoléculaires n'engendrent-ils pas des acides unimoléculaires ? Ajoutons que les autres glycols, en s'oxydant, donnent, à leur tour, des acides dont la biatomicité est déjà reconnue, ce dont il est facile de se convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant :

$\left.\begin{array}{r}C^4H^4\\H^2\end{array}\right\}4\,O$	$\left.\begin{array}{r}C^4H^2O^2\\H^2\end{array}\right\}4\,O$	$\left.\begin{array}{r}C^4O^4\\H^2\end{array}\right\}4\,O$
Glycol.	Acide glycolique.	Acide oxalique.
$\left.\begin{array}{r}C^6H^6\\H^2\end{array}\right\}4\,O$	$\left.\begin{array}{r}C^6H^4O^2\\H^2\end{array}\right\}4\,O$	$\left.\begin{array}{r}C^6H^2O^4\\H^2\end{array}\right\}4\,O$
Propylglycol.	Acide lactique.	Inconnu.
$\left.\begin{array}{r}C^8H^8\\H^2\end{array}\right\}4\,O$	$\left.\begin{array}{r}C^8H^6O^2\\H^2\end{array}\right\}4\,O$	$\left.\begin{array}{r}C^8H^4O^4\\H^2\end{array}\right\}4\,O$
Butylglycol.	Acide butylactique.	Acide succinique.

Tous ces acides, peu importe qu'ils soient homologues de l'acide glycolique ou de l'acide oxalique, toujours est-il qu'ils sont biatomiques, et il est permis de croire que les glycols ne peuvent en engendrer d'une nature différente.

951 *quater*. **L'acide oxalique est le type des acides biatomiques.** — Il existe un assez grand nombre d'acides biatomiques qui dérivent probablement de glycols encore inconnus. Renfermant 8 équivalents d'oxygène et leur carbone et leur hy-

drogène se trouvant entre eux dans les mêmes rapports que dans l'acide oxalique, on les rattache à ce dernier corps comme à leur type. La série suivante justifie ce choix, et met en évidence des relations remarquables.

SÉRIE DES ACIDES BIATOMIQUES ($C^nH^{n-2}O^8$) HOMOLOGUES DE L'ACIDE OXALIQUE.

Acide	oxalique	$C^4H^2O^8$
—	succinique	$C^8H^6O^8$
—	pyrotartrique	$C^{10}H^8O^8$
—	adipique	$C^{12}H^{10}O^8$
—	pimélique	$C^{14}H^{12}O^8$
—	subérique	$C^{16}H^{14}O^8$
—	sébacique	$C^{20}H^{18}O^8$

Il est à remarquer que, s'il existe une relation de composition entre les alcools monoatomiques et les glycols (951), il existe une relation semblable entre les acides précédents et les acides monoatomiques de la série acétique ou des acides gras. Nous allons voir par le tableau suivant que, si on enlève à un terme de la série acétique 2 molécules d'hydrogène, et si on lui en donne 4 d'oxygène, on le fait passer dans la série oxalique.

Acide	acétique..... =	$C^4H^4O^4$	$C^4H^2O^8$ =	Acide	oxalique.
—	propionique..	$C^6H^6O^4$	$C^6H^4O^8$	—	inconnu.
—	butyrique....	$C^8H^8O^4$	$C^8H^6O^8$	—	succinique.
—	valérique....	$C^{10}H^{10}O^4$	$C^{10}H^8O^8$	—	pyrotartrique.
—	caproïque...	$C^{12}H^{12}O^4$	$C^{12}H^{10}O^8$	—	adipique.
—	œnantylique.	$C^{14}H^{14}O^4$	$C^{14}H^{12}O^8$	—	pimélique.
—	caprylique..	$C^{16}H^{16}O^4$	$C^{16}H^{14}O^8$	—	subérique.
—	pélargonique	$C^{18}H^{18}O^4$	$C^{18}H^{16}O^8$	—	inconnu.
—	rutique.....	$C^{20}H^{20}O^4$	$C^{20}H^{18}O^8$	—	sébacique.

Cette relation entre les deux séries est-elle une réalité ou une coïncidence fortuite des formules ?

Déjà M. Dessaignes est parvenu à faire passer à l'état d'acide succinique l'acide butyrique, en l'oxydant par l'acide azotique, et l'on sait que les acides gras proprement dits, soumis à des actions oxydantes, donnent naissance à presque tous les acides biatomiques qui figurent dans la série oxalique. Il ne s'agit donc pas d'une simple spéculation de l'esprit, mais de l'expression de faits bien constatés.

951 *quinquies*. **Autres acides biatomiques qui n'appartiennent pas à la série oxalique.** — On connait un bon

nombre d'acides biatomiques qui n'ont peut-être d'autre rapport avec l'acide oxalique que celui de l'isologie, tout en les considérant comme étant des dérivés de glycols qui sont encore à découvrir ; ils appartiennent probablement à des séries qu'on n'a pas encore construites, faute d'en connaître les termes. Nous en citerons quelques-uns :

Acide	malique	$C^8 H^6 O^{10}$
—	fumarique	$C^8 H^4 O^8$
—	tartrique	$C^8 H^6 O^{12}$
—	pyrocitrique	$C^{10} H^6 O^8$
—	mucique	$C^{12} H^6 O^{16}$
—	camphorique	$C^{20} H^{16} O^8$
etc.	etc.	etc.

Nous ne ferons pas, dans ce moment, une étude spéciale des acides biatomiques, mais nous arrêterons notre attention sur un caractère chimique, qui est commun à la plus grande partie d'entre eux, d'où découle la *loi des acides pyrogénés*.

951 *sexties*. **Les acides dits pyrogénés dérivent tous d'acides polyatomiques.** — M. Pelouze, en 1834, oberva que les acides polyatomiques, soumis à la distillation, donnent naissance à des acides qui ne diffèrent de l'acide primitif que par de l'eau ou de l'acide carbonique en moins, ou par les deux à la fois. De cette observation on a déduit la loi des *acides* dits *pyrogénés* pour rappeler leur origine.

En général, la basicité de ces acides est moindre que celle des acides d'où ils dérivent ; la plus grande partie d'entre eux appartient à la famille des acides monoatomiques, et aucun d'eux ne peut reproduire l'acide polyatomique qui lui a donné naissance.

Dans l'étude spéciale que nous ferons plus tard des acides les plus importants, nous verrons que ceux qui, sous l'influence de la chaleur, donnent des anhydrides par une simple élimination d'eau, peuvent être reproduits par leurs anhydrides, dès qu'on rend à ceux-ci l'eau dont ils s'étaient séparés.

RÉSUMÉ.

938. L'hydrogène bicarboné se combine directement avec l'acide sulfurique pour former de l'acide sulfovinique, qui, étendu d'eau et soumis à l'ébullition, met en liberté de l'alcool.

939. L'acide bromhydrique, en vase clos et à 100°, se combine avec l'hydrogène bicarboné et donne naissance à du bromure d'éthyle ou

éther bromhydrique, qui, sous l'influence des alcalis, produira de l'alcool.

940. L'hydrogène bicarboné se combine d'abord avec le chlore pour faire la *liqueur des Hollandais* ($C^4H^4Cl^2$), et ensuite, si l'action du chlore continue et si elle est aidée par la lumière solaire, tout l'hydrogène est remplacé successivement par du chlore, et enfin on obtient le *sesquichlorure de carbone* (C^4Cl^4,Cl^2). Tous les termes de la série chlorée de la liqueur des Hollandais perdent les éléments d'une molécule d'acide chlorhydrique sous l'action d'une dissolution alcoolique de potasse.

941. On prépare la *liqueur des Hollandais*, soit en mêlant des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné, soit en dirigeant un courant de ce dernier gaz dans un mélange de bioxyde de manganèse, acide sulfurique, eau et sel marin, ou bien encore en dirigeant un mélange de chlore et d'hydrogène bicarboné dans une atmosphère de vapeur de perchlorure d'antimoine.

942. La liqueur des Hollandais a une saveur douceâtre et une odeur éthérée. Sa densité est 1,256 ; elle bout à 82°,5, brûle avec une flamme verte très-fuligineuse, ne se dissout pas dans l'eau, mais bien dans l'alcool et l'éther.

943. La liqueur des Hollandais est du *chlorure d'éthylène* et doit être considérée comme l'*éther chlorhydrique du glycol :* sa formule sera donc C^4H^4,Cl^2.

944. Puisque *le glycol est un alcool biatomique*, l'*hydrogène bicarboné*, qui en est le radical, sera également *biatomique*, et sa molécule pourra, dans les composés, jouer le rôle de deux molécules monoatomiques.

944 *bis*. Le brôme et l'hydrogène bicarboné se combinent instantanément pour former le *bromure d'éthylène* (C^4H^4,Br^2), liquide sucré dont la densité est égale à 2,163 et qui bout à 129°,5.

944 *ter*. L'iode se combine à chaud avec l'hydrogène bicarboné et donne naissance à l'*iodure d'éthylène* (C^4H^4,I^2) corps cristallisé en aiguilles ou en tables incolores fusibles à 73° et peu stables.

944 *quater*. Le cyanure d'éthylène est le produit de l'action du cyanure de potassium sur le bromure d'éthylène. Ce composé se comporte vis-à-vis de la potasse comme un nitryle, puisque, sous l'action de cet agent, il dégage de l'ammoniaque et donne naissance à de l'acide succinique.

945. En distillant un mélange de parties égales de glycérine et d'iodure de phosphore, on obtient l'*iodure de propylène*, qui, chauffé ensuite avec du mercure et de l'acide chlorhydrique, dégage du *propylène* (C^6H^6) ou *tritylène :* ce gaz est incolore, a une odeur phosphorée et une saveur douceâtre : sa densité est 1,498, il est un peu soluble dans l'eau et l'alcool, et il est très-soluble dans l'acide sulfurique.

946. On tire le *butylène* ou *tétrylène* du gaz d'éclairage refroidi à — 18°. Le butylène est un liquide dont la densité est 0,617 ; sa densité à l'état gazeux est 1,926. Il est très-solube dans l'acide sulfurique.

947. On obtient l'*amylène* ($C^{10}H^{10}$) en distillant de l'*alcool amylique* ou *huile de pommes de terre* avec du chlorure de zinc ou de l'acide phosphorique anhydre. L'amylène est un liquide qui sent les choux pourris, brûle avec une flamme blanche, et dont la densité de vapeur est 2,386.

948. On prépare le *glycol* ($C^4H^6O^4$) en décomposant le glycol monoacétique par l'hydrate de baryte. On obtient le *glycol monoacétique* ($C^8H^8O^6$) par la réaction réciproque de l'acétate de potasse et du bromure d'éthylène.

949. Le glycol est un liquide sucré dont la densité est 1,125, et qui bout à 197°. Ses propriétés chimiques fondamentales sont semblables à celles de l'alcool ordinaire.

950 *bis.* Le glycol peut être préparé synthétiquement en faisant agir l'oxyde d'éthylène (C^4H^4,O^2) sur deux molécules d'eau.

950. Le glycol est un alcool biatomique appartenant au type eau double. Par sa formule rationnelle $\left(\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4O\Bigg)$, on voit qu'il correspond à 4 molécules d'eau dont la moitié de l'hydrogène, égale à 2 molécules, est remplacée par le groupe C^4H^4.

951. Comme on connait déjà 4 glycols et qu'il en existe sans doute autant qu'il y a d'alcools, on est convenu de considérer le glycol proprement dit comme le type de tous ses congénères.

951 *bis.* L'oxyde d'éthylène $C^4H^4O^2$, est un corps remarquable qui participe de la nature des bases alcaloïdiques, des oxybases et des oxydes à radical alcoolique. Pour ces motifs : il ne peut être assimilé à l'oxyde d'éthyle. L'acide oxalique se rattache au glycol, parce qu'il en dérive sans que le groupe moléculaire soit détruit.

951 *ter.* Le passage calme du groupement glycolique au groupement oxalique prouve que l'acide oxalique renferme 4 molécules de carbone, et que par conséquent il est biatomique.

951 *quater* et **951** *quinquies.* L'acide oxalique est considéré comme le type des acides biatomiques, mais tous ces acides n'appartiennent pas à la série dont il est le premier terme.

951 *sexties.* Les acides polyatomiques exposés à l'action de la chaleur donnent naissance à des *acides dits pyrogénés*, dont ils diffèrent par de l'eau ou de l'acide carbonique en moins, ou par les deux à la fois. Les acides pyrogénés ne peuvent pas reproduire les acides d'où ils dérivent.

LXIIe LEÇON

CORPS GRAS.

952. Définition des corps gras. — On désigne ordinairement par le nom de *corps gras* toute substance neutre, insoluble dans l'eau, onctueuse au toucher, tachant le papier, inflammable à une température élevée, et susceptible de se *saponifier*, c'est-à-dire, pouvant, sous l'action des alcalis, se décomposer en un acide, qui reste combiné avec l'alcali, et en un corps neutre : ce dernier corps est aux corps gras ce que l'alcool est aux éthers composés.

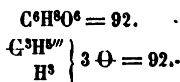
D'après cette définition, les corps gras doivent être très-nombreux; en effet, ils sont répandus à profusion dans la nature vivante. Il n'y a pas d'animal qui n'en soit pourvu, il n'y a pas de plante qui n'en contienne ; ils sont très-abondants dans certaines semences, telles que celles du chanvre, du lin, du pavot, du tabac, du grand-soleil, du ricin, de la navette, du colza, du pin, du sapin, du noyer, de l'amandier, du muscadier, du palmier. On en trouve plus rarement dans les parties charnues des fruits; tels sont pourtant ceux de l'olivier, du laurier et du cor-

nouiller. Les racines mêmes n'en sont pas exemptes : le souchet comestible en renferme 38 p. 100.

953. **Division des corps gras.** — Nous diviserons les corps gras en deux classes : à la première, qui est la plus nombreuse, appartiendront ceux dont la saponification est facile ; à la seconde, ceux qui ne se laissent saponifier que difficilement. Cette division est justifiée par cette circonstance que tous les corps gras appartenant à la première classe, produisent, en se saponifiant, de la *glycérine*, tandis que ceux de la seconde engendrent par la saponification un corps différent de la glycérine, mais qui paraît en jouer le rôle chimique.

Nous trouverons dans la première classe les matières que l'on appelle vulgairement les *huiles*, les *graisses*, ou les *suifs*, et les *beurres*. C'est ainsi que les anciens avaient divisé les corps gras : cette division, quoique empirique, ne manquait pas d'être commode ; aussi nous servira-t-elle pour diriger et limiter à la fois l'étude de détail que nous allons entreprendre, après toutefois avoir examiné la glycérine, dont la connaissance préalable nous est aussi importante que celle de l'alcool nous l'a été, pour bien saisir l'histoire des éthers composés avec lesquels les corps gras ont la plus grande analogie.

GLYCÉRINE.



$$C^6H^8O^6 = 92.$$

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} 3\,O = 92.$$

La *glycérine* fut découverte en 1799, par Scheele, qui lui donna le nom de *principe doux des huiles*. M. Chevreul, trente-quatre ans plus tard, dans son immortel travail sur les corps gras, dévoila le rôle qu'elle joue dans les composés d'où on l'extrait, et M. Berthelot a reconnu, en 1854, sa véritable constitution chimique.

954. **Préparation de la glycérine.** — Pendant longtemps, les chimistes ont préparé eux-mêmes la glycérine, en évaporant les eaux qui avaient servi à la fabrication des savons ; mais aujourd'hui, c'est dans les usines de bougies stéariques qu'il s'en produit des quantités énormes qu'on isole par le procédé suivant :

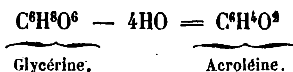
Les eaux qui ont servi à la saponification du suif, à l'aide de

la chaux, sont évaporées à consistance sirupeuse, sans dépasser, vers la fin, la température de 130°. Après le refroidissement, on dissout le résidu dans 4 à 5 fois son poids d'alcool très-concentré, et on abandonne la dissolution au repos jusqu'à ce qu'elle se soit éclaircie. On filtre la partie liquide, on chasse l'alcool par la distillation, puis on dissout le sirop brun dans l'eau, et l'on fait digérer la solution avec de l'oxyde de plomb en poudre ; on filtre encore, et l'on traite, par l'hydrogène sulfuré, la liqueur filtrée : ce dernier traitement donne naissance à du sulfure de plomb, qui, en se déposant, décolore notablement la masse liquide, en lui laissant toutefois une légère teinte jaunâtre, que le charbon animal fera disparaître. Pour avoir la glycérine pure, on n'a plus qu'à concentrer dans le vide de la machine pneumatique la liqueur qui aura subi tous les traitements que nous venons de décrire.

A l'usine de M. Wilson, à Londres, on prépare des quantités considérables de glycérine pure et parfaitement incolore, en concentrant la partie aqueuse du produit qui distille lorsqu'on soumet, dans des alambics, les corps gras à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à une température de 240 à 250 degrés[1].

955. **Propriétés de la glycérine.** — La glycérine concentrée et pure est un liquide sirupeux, incolore, incristallisable, inodore et franchement sucré. Sa densité est 1,280, à la température de 15°. Elle est soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool, et elle ne l'est point dans l'éther.

Lorsqu'elle est pure, la glycérine peut être distillée en vase clos sans s'altérer sensiblement ; lorsqu'au contraire, elle est impure ou engagée dans quelques combinaisons, elle s'altère profondément par la distillation, et donne naissance à plusieurs produits, parmi lesquels figure l'*acroléine* qui ne diffère de la glycérine que par les éléments de 4 molécules d'eau en moins.



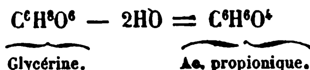
$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} - 4HO = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}}$$

[1] La glycérine est sophistiquée souvent avec du sirop de sucre ou de glucose.

Dans le premier cas on ajoute à la glycérine quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on chauffe au bain-marie pour chasser l'eau ; si une coloration noire se manifeste, la présence du sucre de canne est prouvée.

Dans le deuxième cas, on ajoute à la glycérine le tiers de son volume de lessive de potasse, et l'on chauffe jusqu'à ébullition ; si le liquide brunit, c'est une preuve de fraude. (PALM.)

Une dissolution aqueuse de glycérine, mêlée avec de la levûre de bière et abandonnée pendant quelques mois à une température comprise entre 15 et 30 degrés, se transforme en grande partie en acide propionique, en perdant les éléments de 2 molécules d'eau.



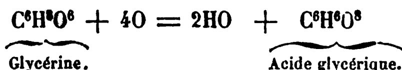
$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} - 2HO = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Ac. propionique.}}$$

Chauffée à une douce chaleur avec de l'hydrate de potasse, la glycérine dégage de l'hydrogène, et se convertit en acétate et en formiate de potasse.



$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + 2KO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{KO,C^2HO^3}_{\text{Formiate de potasse.}} + 4H$$

Sous l'action modérée de l'acide azotique, elle s'oxyde et passe à l'état d'acide glycérique, acide qui est à la glycérine ce que l'acide acétique est à l'alcool. (Sokolof.)



$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + 4O = 2HO + \underbrace{C^6H^6O^8}_{\text{Acide glycérique.}}$$

Mise en contact avec un mélange formé de 2 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'acide azotique fumant, la glycérine très-concentrée passe à l'état de *nitroglycérine*, substance liquide fort explosible, très-toxique et remarquable par la promptitude avec laquelle elle produit la migraine à ceux qui en ingèrent $\frac{1}{4}$ de goutte.

A froid, les acides polyatomiques, tels que sulfurique, phosphorique, tartrique, se combinent avec la glycérine, en formant des acides qui rappellent les acides viniques.

Les acides monoatomiques se combinent à leur tour avec la glycérine et donnent naissance à trois séries de composés, dont plusieurs termes sont identiques avec les corps gras neutres naturels.

La première série est composée d'une molécule de glycérine et d'une molécule d'acide, moins deux molécules d'eau.

La deuxième série est composée d'une molécule de glycérine et de deux molécules d'acide, moins quatre molécules d'eau.

La troisième série est composée d'une molécule de glycérine et de trois molécules d'acide, moins six molécules d'eau.

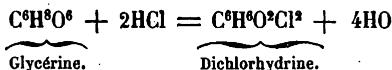
Toutes ces combinaisons sont saponifiables et se comportent, vis-à-vis des alcalis, comme des éthers composés. (BERTHELOT.)

Le gaz acide chlorhydrique et la glycérine réagissent l'un sur l'autre, pour donner naissance à la *monochlorhydrine*, composé qui est à la glycérine ce que l'éther chlorhydrique est à l'alcool.



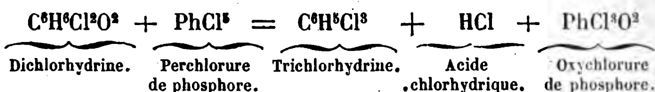
$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + HCl = \underbrace{C^6H^7O^4Cl}_{\text{Monochlorhydrine.}} + 2HO$$

L'acide chlorhydrique fumant agit à son tour sur la glycérine et donne naissance à la *dichlorhydrine*, par une réaction analogue à la précédente.



$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + 2HCl = \underbrace{C^6H^6O^2Cl^2}_{\text{Dichlorhydrine.}} + 4HO$$

Et la dichlorhydrine soumise à l'action du perchlorure de phosphore échange à son tour une molécule d'hydrogène pour une molécule de chlore, cède au perchlorure ses deux molécules d'oxygène et passe à l'état de *trichlorhydrine*.



$$\underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{Dichlorhydrine.}} + \underbrace{PhCl^5}_{\text{Perchlorure de phosphore.}} = \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{Trichlorhydrine.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{PhCl^3O^2}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}}$$

La glycérine saturée de gaz iodhydrique et maintenue en vase clos pendant 40 heures, puis traitée par la potasse et par l'éther, produit l'*iodhydrine* $C^{12}H^{11}IO^6$ qui, sous l'action prolongée de la potasse aqueuse à 100°, se décompose en donnant de la glycérine, de l'iodure de potassium et un nouveau composé,



$$C^{12}H^{10}O^6,$$

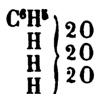
qui est à la glycérine ce que l'éther sulfurique, ou oxyde d'éthyle, est à l'alcool.

Enfin, si l'on mélange dans une cornue une partie d'iodure de phosphore cristallisé (PhI) et une partie de glycérine sirupeuse, une réaction très-vive ne tarde pas à se déclarer, un gaz se dégage et deux liquides distillent.

Le gaz est du *pyropylène* C^6H^6.

Les deux liquides sont de l'eau et du *propylène iodé* C^6H^5I.

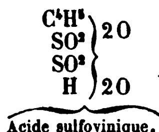
956. **Constitution de la glycérine.** — Ce que nous venons de voir prouve que la glycérine est un *alcool triatomique*. Assignons-lui, en effet, la formule :



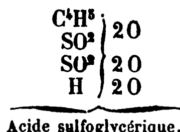
formule qui est en rapport avec cette manière de voir, et nous expliquerons sans peine la plus grande partie des réactions que nous venons de passer en revue (955).

L'alcool normal monoatomique perd un atome de son hydrogène pour passer à l'état d'acide sulfovinique.

La glycérine en perd trois.

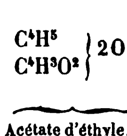


Acide sulfovinique.

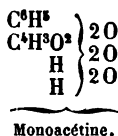


Acide sulfoglycérique.

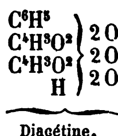
Les acides monoatomiques, avons-nous dit, donnent un seul éther composé en se combinant avec l'alcool normal ; ils en donnent trois, en se combinant avec la glycérine. Empruntons un exemple à l'acide acétique.



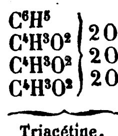
Acétate d'éthyle.



Monoacétine.

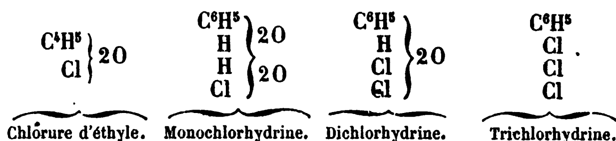


Diacétine.



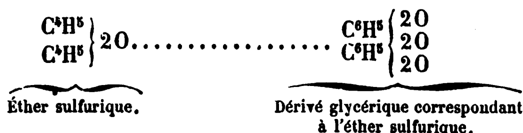
Triacétine.

L'alcool normal ne change jamais, par l'action de l'acide chlorhydrique, qu'une seule molécule d'hydrogène pour une molécule de chlore ; la glycérine en change une et deux pour former la *monochlorhydrine* et la *dichlorhydrine* : elle change même la troisième sous la forme de dichlorhydrine, si on la soumet à l'action du perchlorure de phosphore.



Chlorure d'éthyle. Monochlorhydrine. Dichlorhydrine. Trichlorhydrine.

L'alcool devient éther sulfurique, lorsqu'une molécule de son hydrogène est remplacée par le radical monoatomique C^4H^5 ; la glycérine devient un corps comparable à l'éther sulfurique, lorsque trois de ses molécules d'hydrogène sont remplacées par le radical triatomique C^6H^5.

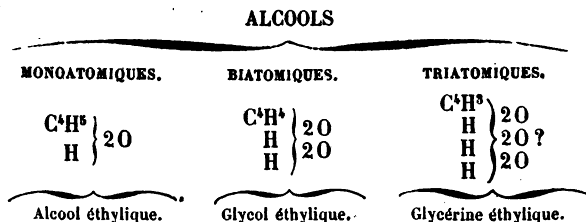


Éther sulfurique. Dérivé glycérique correspondant à l'éther sulfurique.

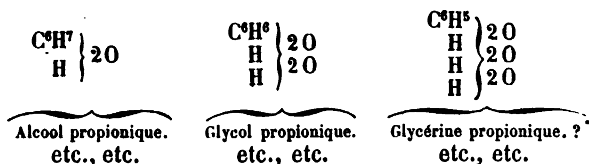
Ainsi, la glycérine, outre qu'elle donne un acide (l'*acide glycérique*) et un carbure d'hydrogène (le *propylène*) isologues de l'acide acétique et de l'éthylène ou hydrogène carboné, peut engendrer un acide vinique, des éthers composés, des éthers simples et des éthers haloïdes. Elle est donc un alcool, mais un alcool triatomique appartenant au type eau triple $(H^2O^2)^3$.

957. **Relations entre les alcools monoatomiques et les alcools polyatomiques.** — Il importe de saisir les liens qui rattachent les uns aux autres les différents alcools quelle qu'en soit l'atomicité.

Nous avons déjà vu comment le glycol se rattache à l'alcool normal ou éthylique ; cette notion et les métamorphoses de la glycérine nous disent assez que cet alcool triatomique doit se rattacher au propylglycol et à l'alcool propionique. En effet,



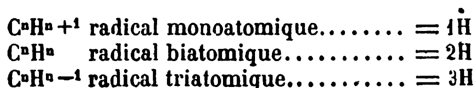
Alcool éthylique. Glycol éthylique. Glycérine éthylique.



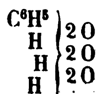
Alcool propionique. Glycol propionique. Glycérine propionique. ?
etc., etc. etc., etc. etc., etc.

A chaque alcool monoatomique correspondent donc un alcool biatomique et un alcool triatomique, ou, en d'autres termes, chaque alcool doit avoir son glycol et sa glycérine. Dès lors la glycérine normale doit se rattacher au glycol propionique et à l'alcool propionique. D'après cet aperçu, on voit combien est vaste le champ des recherches.

Il est encore à remarquer la relation qui existe entre les radicaux de ces différents alcools, relation qui est exprimée par les formules suivantes :



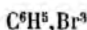
958. **Synthèse de la glycérine.** — Nous venons de dire que vaste est le champ des recherches dans l'ordre de faits dont il s'agit, mais il faut ajouter que les aperçus théoriques que nous venons d'énoncer en facilitent singulièrement l'accès. En effet, si l'on avait toujours considéré la glycérine avec la formule $C^6H^8O^6$, on aurait difficilement deviné le procédé de sa synthèse ; mais la formule



a suggéré à M. Würtz l'idée que toutes les fois qu'on parviendra à remplacer, dans un tribromure d'un radical $C^n H^{n-1}$, le brome par trois molécules d'oxygène et par autant d'eau, on aura une glycérine. En partant de cette idée générale, voici ce que ce chimiste a fait :

Il a placé l'iodure de propylène C^6H^5,I de M. Berthelot (945) dans un ballon à long col, entouré d'un mélange réfrigérant, et il y a versé, par petites portions, une fois et demie son poids

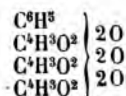
de brôme : l'iode s'est séparé, et le tribromure de propylène s'est trouvé formé.



$$C^6H^5,Br^3$$

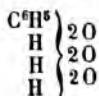
Il a traité 205 grammes d'acétate d'argent par 115 grammes de ce tribromure dissous dans 5 à 6 fois son volume d'acide acétique cristallisable. La bouillie ainsi formée a été chauffée pendant 8 heures au bain d'huile, à une température de 120 à 125°. La réaction étant terminée, il a jeté le contenu du ballon sur un filtre, et il a lavé le bromure d'argent avec de l'éther.

La solution éthérée a laissé par l'évaporation de la *triacétine*.



$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2O \\ 2O \\ 2O \end{matrix}$$

Ce corps, saponifié par l'eau de baryte, a donné la glycérine.



$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2O \\ 2O \\ 2O \end{matrix}$$

En vérité, parler de cette expérience qui a établi définitivement la constitution de la glycérine, c'est sortir du cadre de ces leçons, mais nous avons tenu à donner aux jeunes élèves un exemple de l'utilité des théories.

959. **Applications de la glycérine.** — Dans ces derniers temps, la glycérine a pris rang parmi les cosmétiques et les médicaments destinés à combattre les maladies de la peau dont le principe ne réside pas essentiellement dans l'altération des grands appareils internes. On s'en loue dans les phlegmasies cutanées de nature prurigineuse, dans le prurigo qui se rattache à un principe dartreux, dans l'eczéma, le zona, l'acné, l'ichthyose. On en a également constaté les bons effets dans le pansement des plaies, et notamment de celles compliquées par la pourriture d'hôpital et qui sont rebelles au fer rouge. On a observé l'efficacité de la glycérine dans certaines maladies de l'oreille qui tiennent à une irritation cutanée, prolongée de l'extérieur à l'intérieur de l'appareil auditif.

Enfin on emploie la glycérine à la place d'eau dans les bous-

soles marines dites *compas liquides*, pour soustraire ces instruments aux effets de la congélation. (SANTI.)

Maintenant que nous savons quelle est la constitution chimique de la glycérine, il nous sera aisé d'étudier cette substance dans ses rapports avec les acides.

Nous allons donc nous occuper des corps qu'on appelle *gras* et qui sont le produit de l'action des acides sur la glycérine ; pour suivre la classification que nous avons adoptée (952), nous commencerons par l'huile d'olive, qui sera pour nous un des trois types des corps gras facilement saponifiables.

HUILE D'OLIVE

960. **Préparation et propriétés de l'huile d'olive considérée comme le type du premier groupe des corps gras.** — On extrait l'*huile d'olive* du péricarpe du fruit de l'*olea europea*. La récolte des olives doit être faite quelque temps avant leur maturité : on les écrase, on les presse à froid. Cette première opération donne l'*huile fine* ou *vierge*. Les olives pressées fourniront une huile de deuxième qualité, si on les soumet à l'action de l'eau chaude ; on aura une troisième huile encore plus ordinaire, en faisant fermenter les olives entières, ou leur marc obtenu par simple pression.

L'huile d'olive n'est autre chose que la dissolution d'une substance grasse solide dans une autre substance grasse liquide : on le reconnaîtra facilement en exposant l'huile d'olive à une basse température ; la masse se remplira de lamelles nacrées, que l'on pourra séparer par décantation ou par filtration au travers d'une toile. Plusieurs opérations semblables et des pressions convenablement exercées entre des feuilles de papier sans colle, produiront une séparation presque complète des deux principes.

L'huile d'olive est donc un mélange de deux corps gras, dont l'un sert de dissolvant à l'autre.

Comme on peut appliquer cette conclusion à la plus grande partie des corps gras, on voit combien peu importe, au point de vue scientifique de connaître leurs propriétés, tant qu'ils sont à l'état normal ; mais il en est autrement pour leurs principes immédiats.

On appelle *oléine* le principe liquide de l'huile d'olive ; *margarine*, le principe solide, bien qu'il soit mêlé avec de la *palmitine*.

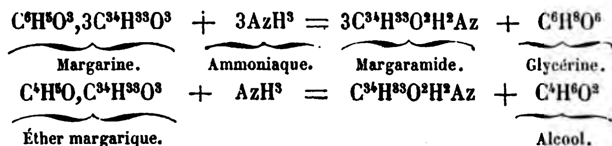
Sur 100 parties d'huile, il y a 72 parties du premier et 28 du second.

MARGARINE.

$C^{108}H^{104}O^{12} = 848.$

961. **Propriétés et constitution de la margarine.** — La *margarine*, ainsi nommée par suite de son aspect perlé, fond entre 47 et 49°, selon sa provenance, et même à 60°, si elle a été préparée artificiellement. Elle a toutes les propriétés communes aux corps gras. Elle est facilement soluble dans l'éther froid. Si on la fait bouillir pendant quelque temps avec une dissolution alcaline, elle se saponifie, c'est-à-dire qu'elle se décompose et forme un margarate alcalin ou *savon*, tandis que de la *glycérine* est mise en liberté.

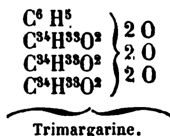
Si l'on sature par du gaz ammoniac une dissolution alcoolique de margarine, on obtient de la *margaramide*, le même amide que l'on obtiendrait en opérant de la même manière sur une dissolution alcoolique d'*éther margarique*. L'ammoniaque agit donc sur la margarine, comme elle agirait sur un éther composé.



$$\underbrace{C^6H^5O^3,3C^{34}H^{33}O^3}_{\text{Margarine.}} + \underbrace{3AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{3C^{34}H^{33}O^2H^2Az}_{\text{Margaramide.}} + \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5O,C^{34}H^{33}O^3}_{\text{Éther margarique.}} + AzH^3 = C^{34}H^{33}O^2H^2Az + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

D'après les expériences synthétiques de M. Berthelot, il est presque sûr que, si l'on pouvait avoir la margarine à un grand état de pureté, on lui trouverait la composition de la *trimargarine* obtenue artificiellement.



$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} C^6H^5 \\ C^{34}H^{33}O^2 \\ C^{34}H^{33}O^2 \\ C^{34}H^{33}O^2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} 2\,O \\ 2\,O \\ 2\,O \end{array}}_{\text{Trimargarine.}}$$

ACIDE MARGARIQUE.

$C^{34}H^{34}O^4 = 270$

962. **Propriétés de l'acide margarique.** — L'*acide marga-*

rique, séparé de sa combinaison alcaline et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme d'une substance cristalline, soluble dans l'alcool bouillant, très-peu soluble dans l'alcool froid, et complétement insoluble dans l'eau. Il a une réaction faiblement acide ; il forme avec les bases des sels parfaitement définis ; quant aux autres caractères organoleptiques, il ressemble aux corps gras solides. Son point de fusion est à 60°.

963. **Opinion de M. Heintz sur la nature de l'acide margarique.** — M. Heintz prétend que l'acide margarique naturel est un mélange d'*acide palmitique* ($C^{32}H^{32}O^{4}$) et *d'acide stéarique* ($C^{36}H^{36}O^{4}$). Il appuie son opinion sur ce qu'en fondant ensemble 9 à 10 parties d'acide palmitique et 1 partie d'acide stéarique, on obtient, après refroidissement, une agglomération d'aiguilles brillantes, nacrées, fusibles à 60° comme l'acide margarique, quoique les deux acides employés fondent l'un à 62°, l'autre à 69°.

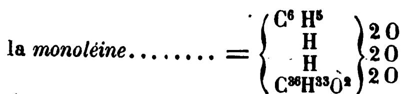
De plus, quand on soumet l'acide margarique à plusieurs cristallisations successives dans l'alcool, on finit par obtenir de l'acide palmitique pur, fusible à 62°, et qui ne cristallise plus en aiguilles.

Enfin, si l'on mêle de l'acide palmitique avec des quantités croissantes d'acide stéarique, le point de fusion s'abaisse graduellement jusqu'à 54°,25, puis il s'élève de nouveau et s'approche de plus en plus du point de fusion de l'acide stéarique.

OLÉINE.

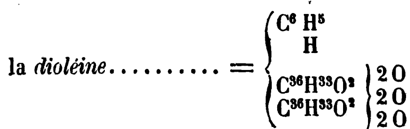
963 *bis*. **Composition probable de l'oléine.** — Jusqu'à présent on n'est pas parvenu à obtenir l'oléine pure ; par conséquent, sa véritable composition n'est pas encore connue. Cependant, comme par la saponification elle se dédouble en glycérine et en acide oléique, on ne peut pas douter que sa constitution chimique ne soit la même que celle de la margarine.

Dans son grand travail synthétique sur les corps gras, M. Berthelot est parvenu à préparer :

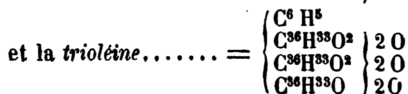


$$\text{la } \textit{monoléine} \ldots\ldots\ldots = \left\{\begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ H \\ H \\ C^{36}H^{33}O^{2} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2O \\ 2O \\ 2O \end{matrix}$$

la *dioléine*.......... =



et la *trioléine*....... =



Ces substances ont toutes les propriétés chimiques de l'oléine naturelle. Elles se saponifient très-difficilement à froid, donnent de l'*acide sébacique* ($C^{20}H^{18}O^{8}$) par la distillation sèche, se métamorphosent en un corps isomère, l'*élaïdine*, par l'action de l'acide nitreux, et elles se dédoublent en acides *sulfoglycérique* et *sulfoléique*, par l'action de l'acide sulfurique concentré.

L'oléine naturelle se comportant de la même manière, on est en droit de conclure qu'elle a la composition de l'une des trois oléines artificielles. M. Berthelot n'hésite nullement à lui attribuer une identité complète avec la trioléine.

963 *ter*. **Action de l'air sur l'huile d'olive.** — *Huiles siccasives et non siccatives* [1]. L'huile d'olive exposée à l'action de l'air s'altère, rancit, mais ne s'épaissit pas : cela contraste singulièrement avec ce qui arrive à certaines huiles analogues à l'huile d'olive, et qui, dans les mêmes circonstances, s'épaississent de telle sorte qu'elles se solidifient. Cette différence, qui a motivé une subdivision des huiles en *siccatives* et *non siccatives*, est d'autant

[1] TABLEAU DES HUILES LES PLUS COMMUNES, DIVISÉES EN SICCATIVES ET EN NON SICCATIVES.

	HUILES SICCATIVES ET LEUR USAGE.		HUILES NON SICCATIVES ET LEUR USAGE.
Huile de lin......	Peinture et vernis typographiques.	Huile d'olive	Alimentaire ; éclairage, confection des savons.
— de noix.....	Alimentaire ; peinture et éclairage.	— d'amandes...	Médicament.
— de chènevis.	Confection de savons verts et peinture.	— de navette...	Éclairage.
		— de cameline.	Éclairage.
		— de colza.....	Éclairage.
— d'œillette....	Alimentaire; peinture, confection des savons.	— de faînes....	Alimentaire ; peinture, confection des savons.
— de raisin....	Médicament.	— de noisettes.	Parfumerie.
— de croton...	Médicament.	— de madia...	Alimentaire ; confection des savons.
— de ricin.....	Alimentaire.		

plus frappante, qu'il n'est pas aisé de l'expliquer. On sait seulement que, dans tous les cas, c'est l'oléine qui s'altère en s'oxydant. Le produit de cette altération est, pour les huiles non siccatives, un acide qui a une odeur désagréable et qui irrite la gorge ; pour les huiles siccatives, c'est la formation d'une véritable résine.

Ajoutons toutefois que l'oléine, ou, pour mieux dire, la substance qui, dans les huiles siccatives, ressemble à de l'oléine, en diffère néanmoins, car, par la saponification, elle produit un acide qui n'est pas de l'acide oléique, elle se résinifie avec une grande rapidité, et enfin l'hyponitride ne la durcit pas et ne la transforme point en *élaïdine*.

Le rancissement des huiles résulte, non d'une simple fixation de l'oxygène, mais d'une véritable combustion, en ce sens qu'il y a dégagement d'acide carbonique. D'après de Saussure, il se dégage aussi de l'hydrogène.

GAZ DÉGAGÉS PENDANT L'OXYDATION DES HUILES, D'APRÈS LES EXPÉRIENCES DE M. DE SAUSSURE.

NOM DE L'HUILE.	VOLUME de L'HUILE.	DURÉE de L'ACTION.	OXYGÈNE ABSORBÉ.	ACIDE CARBONIQUE DÉGAGÉ.	HYDROGÈNE DÉGAGÉ.
	cc.		cc.	cc.	cc.
Huile d'olive............	3,725	4 ans.	380	81,7	23,2
— d'amandes douces.	id.	id.	427	96,0	20,4
— de chènevis.......	id.	id.	620	90,7	26,4
— de noix...........	id.	11 mois.	578	77,0	

Les corps poreux semblent faciliter l'oxydation des huiles. M. Dumas raconte qu'un peintre venait de frotter un tableau avec une bourre de coton imprégnée d'huile siccative ; il jeta la bourre, et elle prit feu. On ne saurait expliquer l'inflammation spontanée des tas de matières organiques imprégnées d'huile, qu'en l'attribuant à l'élévation de température que doit avoir occasionnée l'absorption rapide de l'oxygène.

D'après les expériences de MM. Ernest Barruel et Jean, il paraîtrait que la faculté siccative des huiles se rattache à un phénomène de fermentation, et que, dans quelques cas, certains sels facilement décomposables, ou, pour mieux dire, certains oxydes métalliques peuvent jouer le rôle de ferments. Aussi ces chimistes ont-ils trouvé qu'un millième à un millième et demi de *borate de*

protoxyde de manganèse augmente extraordinairement la faculté siccative des huiles et rend très-prompte la dessiccation de la peinture. Le *benzoate de manganèse* paraît produire le même effet.

Ils expliquent l'action du sel de la manière suivante : sous l'influence de la lumière et d'une température moyenne de 10° à 15°, le sel métallique se décompose ; le protoxyde, étant dégagé, absorbe l'oxygène de l'air et passe à l'état d'oxyde intermédiaire ; c'est alors que l'on observe que l'huile commence à poisser. Ce serait donc au moment où s'accomplit la suroxydation que la fermentation commencerait.

Ne vaudrait-il pas mieux dire que le borate de manganèse sert de véhicule à l'oxygène qui doit oxyder les huiles ?

Quoique l'huile d'olive n'échappe point à l'action de l'air, néanmoins elle est une de celles qui se conservent le plus longtemps sans devenir visqueuses. Aussi, les horlogers l'emploient-ils de préférence après l'avoir purifiée. A cet effet, ils versent l'huile dans une bouteille où se trouve une lame de plomb ; le vase bien bouché est exposé aux rayons du soleil ; peu à peu l'huile se recouvre d'une matière caséiforme qui plus tard se dépose. Dès que la formation du dépôt paraît s'arrêter, on décante l'huile devenue limpide et incolore. La matière caséiforme est un mélange d'une combinaison de margarine avec l'oxyde de plomb et de substances muqueuses et colorantes. Ces dernières, étant quelque peu azotées, jouent vis-à-vis de l'huile le rôle de ferment et en hâtent l'altération ; en les éliminant, l'huile doit mieux se conserver.

964. **Action de la chaleur, des métalloïdes, des acides et de l'eau sur l'huile d'olive.** — L'huile d'olive ne peut bouillir sans se décomposer : les produits de sa décomposition sont les acides margarique, oléique, *sébacique*, des hydrogènes carbonés et de l'acroléine ($C^6H^4O^2$), substance qui paraît être à l'*alcool allylique* ($C^6H^6O^2$), découvert par MM. Hoffmann et Cahours, ce que l'aldéhyde est à l'alcool normal.

Plusieurs métalloïdes, et notamment les métalloïdes halogènes, semblent agir par substitution sur l'huile d'olive, car des hydracides se dégagent, et l'on trouve dans l'huile, de l'iode, du brome ou du chlore ; ce qui prouve que le chlore ne peut pas servir à décolorer les corps gras. Quelquefois, certains corps simples ne font que s'y dissoudre. Le *baume soufré*, l'*huile phosphorée* des pharmaciens en sont des exemples.

Lorsqu'on mêle peu à peu de l'huile d'olive plongée dans un mélange réfrigérant, avec la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'on laisse en repos le mélange pendant 24 heures, on trouve que la masse devient en grande partie soluble dans l'eau. La dissolution renferme les acides *sulfoglycérique*, *sulfoléique* et *sulfomargarique* ; ce dernier acide se décomposera plus tard, et spontanément ; les deux autres seront décomposés par l'eau bouillante. (FREMY.)

L'acide sulfurique a donc déterminé une saponification, dans ce sens que les principes immédiats de l'huile se sont dédoublés en s'assimilant les éléments de l'eau.

Il est inutile de dire que les dissolutions alcalines saponifient également, et même avec plus de facilité, l'huile d'olive, puisqu'on sait comment les alcalis agissent sur la margarine et l'oléine.

L'eau peut saponifier à son tour l'huile d'olive. Si l'on fait arriver de la vapeur d'eau dans de l'huile d'olive chauffée à 300°, et sous une pression moindre que celle de l'atmosphère, les acides oléique et margarique distilleront sans s'altérer, tandis que la glycérine, ou, pour mieux dire, les produits de sa décomposition resteront dissous dans l'eau.

L'huile d'olive, et en général toutes les huiles non siccatives, mises en contact avec de l'hypoazotide (AzO^4), se solidifient, parce que leur oléine se transforme en *élaïdine*.

Cette transformation est un phénomène isomérique, car l'acide élaïdique auquel donne naissance cette nouvelle substance, en se saponifiant, a la même composition que l'acide oléique.

L'*acide élaïdique* cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur éclatante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et fond entre 44 et 45°. Par la distillation, il ne produit point d'acide sébacique, tandis que l'acide oléique en produit des quantités considérables. Pour préparer aisément l'acide élaïdique, on fait passer pendant quelques minutes un courant de vapeur d'hypoazotide dans de l'acide oléique refroidi par la glace. Il se forme bientôt d'abondants cristaux lamelleux, qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante, afin d'enlever l'acide azotique qui les imprègne. L'acide élaïdique encore impur est séparé de l'eau et dissous dans son poids d'alcool. La liqueur laisse déposer de belles tables nacrées d'acide élaïdique, qu'une nouvelle cristallisation débarrasse d'une matière colorante rouge.

965. **Appréciation de la pureté des huiles.** — *a. Mélange d'huile d'olive et d'huile d'œillette.* L'hypoazotide, ne durcissant pas les huiles siccatives, tandis qu'il durcit les huiles non siccatives, peut servir à découvrir si ces dernières ne seraient pas fraudées avec les premières. Ce moyen est employé spécialement pour reconnaître la sophistication de l'huile d'olive par l'huile d'œillette ; et pour rendre l'essai plus commode, on a proposé l'emploi du protoazotate de mercure liquide, substance qui, étant constamment préparée dans les mêmes conditions, doit toujours contenir à peu près la même quantité d'hypoazotide.

Voici comment on opère : On dissout à froid 6 parties de mercure dans 7 parties et demie d'acide azotique à 38°. On mêle 2 parties de cette dissolution avec 96 parties d'huile à essayer, et on agite le mélange toutes les demi-heures. Si l'huile est pure, la masse se prend, dans l'espace de 7 heures, en une bouillie épaisse, et au bout de 24 elle devient assez dure pour opposer de la résistance à une baguette de verre qu'on voudrait y enfoncer. Si la fraude n'était que de 1/20, le mélange deviendrait beaucoup moins dur ; si elle était de 1/10, il serait si mou, qu'il n'y aurait plus d'erreur possible. C'est là toute la sensibilité qu'on peut espérer de ce procédé, sensibilité très-suffisante, car, au-dessous d'un dixième, les fraudeurs n'ont plus d'intérêt à sophistiquer.

Plus simple et plus expéditif est le procédé imaginé par M. Gobley, et qui consiste dans un essai aréométrique. Le 0° de son instrument correspond au point d'affleurement de l'huile d'œillette, et le 50e degré correspond au point d'affleurement de l'huile d'olive, la température étant de 12,5 centigrades. Dès que l'huile d'olive contient un peu d'huile d'œillette, sa densité augmente, et l'instrument ne descend pas jusqu'à 50°. En consultant les tables construites par l'auteur, et en opérant toujours à 12°,5, on reconnaît, par un seul essai, la mesure de la sophistication. (Voir *Journal de Pharmacie*, octobre 1843.)

b. Mélange d'huile de colza avec d'autres huiles. — L'huile de colza du commerce est souvent mêlée avec d'autres huiles d'une moindre valeur, telles que huiles de poisson, de lin, d'œillette, de chènevis, etc.

M. Laurot, en se fondant sur ce fait qu'à 100° les différentes huiles avec lesquelles on fraude l'huile de colza ont une densité plus grande que celle de cette dernière, a imaginé un aréomètre dont le 0° est en haut de l'échelle, et représente le point d'af-

fleurement pour l'huile pure de colza chauffée par l'eau bouillante. Que l'on suppose cette huile mêlée avec une autre huile ayant une densité plus forte, il est évident que l'aréomètre ne s'y enfoncera pas jusqu'à 0°.

M. Laurot a construit des tables pour les cas de fraude les plus ordinaires ; on les trouve dans l'instruction qu'il a publiée sur ce sujet.

Il est vrai que certaines huiles, telles que celles de *cachalot* et de *suif*[1], ont une densité plus faible que celle de l'huile de colza : mêlées à cette dernière, elles rendraient fautives les indications de l'*oléomètre Laurot* ; mais, en général, ces huiles exceptionnelles sont fétides ; au surplus l'huile de *cachalot* peut être découverte par quelques bulles de chlore, qui la noircissent.

c. Oléomètre de M. Lefebvre. M. Lefebvre, d'Amiens, a construit de son côté un *oléomètre* qui est destiné à indiquer la densité de toutes les huiles commerciales à la température de 15°. La graduation de l'instrument est fondée sur ce fait que chaque huile pure a une densité constante. Les indications aréométriques sont contrôlées par un essai fait avec de l'acide sulfurique. Ce réactif a la propriété de communiquer à chaque huile une teinte particulière. Si la teinte et la densité ne sont pas normales, la fraude est prouvée. Ce procédé est très-utile pour les commerçants, car ceux-ci se bornent à refuser la marchandise fraudée ; mais il serait insuffisant pour ceux qui voudraient connaître la nature et les limites de la fraude. (Voir la notice explicative publiée à Amiens par M. Lefebvre, courtier du commerce, pour l'emploi de l'oléomètre à froid.)

d. Procédé de M. Mailho pour découvrir la présence d'une huile de crucifère. On découvre la présence de 1/100 d'huile de crucifère (colza, navette, cameline, moutarde, etc.) en faisant bouillir dans une capsule de porcelaine 25 à 30 grammes d'huile suspecte avec 2 grammes de potasse pure dissoute dans 20 grammes d'eau. Après une ébullition de quelques minutes on jette le mélange liquide sur un filtre préalablement mouillé ; l'eau alcaline qui s'en écoule, mise en contact avec du papier saturnin, noircit ce papier et indique le soufre, qui fait toujours partie d'une huile de crucifère.

Si l'on se servait d'une capsule d'argent, elle noircirait immédiatement.

[1] Matière grasse liquide qui reste libre lors de la confection de la bougie stéarique, et qui renferme une forte proportion d'acide oléique.

e. Emploi des acides et des alcalis pour découvrir les falsifications des huiles. M. Calvert a découvert une multitude de réactions, produites par l'action des acides et des alcalis à différents degrés de concentration sur les huiles commerciales, et il en a déduit une méthode d'investigation pour distinguer les huiles pures des huiles falsifiées. Il serait difficile de résumer utilement ce travail, et nous renvoyons ceux qui auraient intérêt à le connaître aux *Annales de chimie et de physique*, t. XLII, p. 199, série 3[e] ; nous renvoyons également à la page 722 du *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'année* 1856 les personnes qui voudraient connaître un long travail du D[r] Pohl sur l'huile de sésame et sur le moyen de la distinguer de l'huile d'olive, avec laquelle on la mélange dans de fortes proportions.

966. **Épuration des huiles.** — Au sortir des presses, les huiles contiennent du mucilage, de la matière colorante et des principes résineux. Dans cet état, elles serviraient mal à l'éclairage. Pour épurer les huiles d'olive, de pavot et de noix, on les laisse simplement en repos; quant à l'huile de colza, on opère de la manière suivante :

On l'introduit dans un tonneau, et on y ajoute peu à peu deux centièmes d'acide sulfurique concentré : on agite la masse jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte verdâtre. Après 24 heures, on y verse assez de craie délayée dans un peu d'eau, pour que toute acidité disparaisse : on laisse reposer pendant quelque temps, puis on décante le liquide dans une futaille où on le bat, pendant 20 minutes, avec une certaine quantité de poudre sèche de tourteau de graine. Après huit à neuf jours, on peut soutirer les 3/4 de l'huile employée.

Suivant M. Sacc, l'huile de colza épurée par l'acide sulfurique contient toujours un peu d'acide sulfoléique, qui attaque le métal des lampes. Il est vrai que l'huile épurée en grand n'a pas cet inconvénient, car l'emploi de la craie s'y oppose ; mais dans les campagnes, cette manipulation est trop longue, et même trop difficile. Voici le procédé que ce chimiste propose à ceux qui épurent eux-mêmes leur huile de colza. Pour 50 kilogrammes d'huile on prend 2 kilogrammes de bon *tan* frais, qu'on digère dans 4 kilogrammes d'eau bouillie, et chaude : le mélange de tan et d'eau doit être introduit dans des bouteilles, qu'on remplit entièrement avant de les boucher. Après 24 heures, on jette le mélange dans une toile étendue sur l'huile. On

remue vivement le mélange d'eau, de tan et d'huile, on y ajoute 10 litres d'eau bouillante, on bat encore, on laisse déposer dans un endroit chaud, puis on décante la portion claire.

Si l'eau de tan a été préparée avec soin, si l'air ne l'a pas notablement colorée, l'huile épurée est incolore, autrement elle est un peu jaunâtre.

HUILE DE RICIN.

Toutes les huiles ne doivent pas être considérées comme ayant toujours une composition analogue à celle de l'huile d'olive. Nous citerons comme exemple l'*huile de ricin*, qui sert aux imprimeurs, et dont l'usage, comme médicament, est si répandu.

967. **Importance méconnue de l'huile de ricin.** — Bien que l'huile de ricin soit très-peu employée chez nous, il n'en est pas moins vrai qu'elle pourrait être l'objet de nombreuses applications. Les Chinois, par exemple, la dépouillent de son principe âcre et irritant, en la faisant bouillir avec du sulfate d'alumine et du sucre, et l'emploient comme comestible. En Tartarie, à Cayenne et aux Antilles, elle sert à l'éclairage ; à Java et aux Moluques, cette huile, mêlée avec de la chaux éteinte, sert à former un ciment très-tenace, que l'on emploie à enduire les maisons et à calfater les navires. Au Sennaar et dans le Dongola, on s'en sert pour clarifier l'eau. Non-seulement les graines, mais les autres parties de cette plante sont encore l'objet d'applications utiles. Suivant M. Bonafous, le *ricinus palma Christi* est une plante textile propre à fabriquer des liens, des cordes, des filets de pêche, de la toile de ménage appropriée aux besoins de l'habitant des campagnes ; enfin cette plante peut servir à la fabrication du papier.

Pour obtenir la filasse du ricin, on fait rougir les tiges de la même manière que le lin : il est utile cependant d'ajouter à l'eau une petite quantité d'acide sulfurique. On arrête le rouissage dès qu'on s'aperçoit que l'écorce est près de se séparer du ligneux. On lave les tiges rouies une ou deux fois dans l'eau vive, on les étend sur l'herbe pour les disposer ensuite en forme de pyramide de manière que toute la masse soit accessible à l'air et aux rayons du soleil. Dès que les tiges sont desséchées, on les soumet à l'opération du teillage, et l'on détache alors des fila-

ments de 30 à 60 centimètres de longueur d'une force presque égale à celle du chanvre ordinaire.

967 *bis*. **Propriétés et composition de l'huile de ricin.** — Cette huile, extraite du *ricinus communis*, est peu fluide, blanche ou légèrement jaunâtre. Elle se congèle à — 18°, et se distingue de toutes les autres huiles par sa grande solubilité dans l'alcool. Elle rancit très-facilement, et quand elle est dans cet état, son usage comme médicament doit être proscrit. Lorsqu'on la saponifie, elle met en liberté de la *glycérine ;* le savon auquel elle donne naissance ne renferme que de l'*acide ricinolique* $C^{36}H^{34}O^{6}$, dont la composition diffère de celle des acides oléique et margarique.

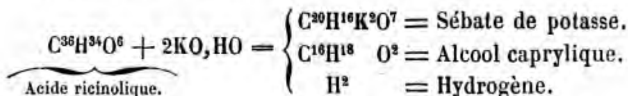
La constitution chimique de l'huile de ricin est donc la même que celle de l'huile d'olive, mais ses principes immédiats constitutifs sont en partie différents.

968. **Action de la potasse sur l'huile de ricin saponifiée. — Alcool caprylique et acide sébacique.** — Lorsqu'à de l'huile de ricin saponifiée par de la potasse ou de la soude on ajoute un excès d'alcali (environ la moitié en poids de l'huile employée) et qu'on chauffe le tout modérément dans une cornue, la matière se boursoufle ; il se dégage de l'hydrogène, et il distille une huile incolore plus légère que l'eau, tandis qu'il reste dans la cornue une masse grise ayant l'aspect de la baryte.

Cette masse est du *sébate de potasse*.

L'huile légère qui a distillé est l'*alcool caprylique*.

Voici la théorie de cette réaction :



$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique.}} + 2KO,HO = \begin{cases} C^{20}H^{16}K^{2}O^{7} = \text{Sébate de potasse.} \\ C^{16}H^{18}\ \ O^{2} = \text{Alcool caprylique.} \\ H^{2} = \text{Hydrogène.} \end{cases}$$

Pour isoler l'*acide sébacique*, on dissout dans l'eau le sébate de potasse, et on le décompose par de l'acide chlorhydrique. Le dépôt qui se forme est réuni sur un filtre et lavé modérément ; on laisse égoutter, on le comprime entre des feuilles de papier buvard, puis on l'introduit dans un ballon pour le faire dissoudre dans l'eau bouillante et pour l'obtenir cristallisé après filtration et refroidissement.

L'*acide sébacique* se présente sous la forme d'aiguilles blanches nacrées, très-légères, fusibles à 126°, volatiles à une température

plus élevée, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

Sa composition est exprimée par la formule



$$C^{20}H^{18}O^{8}$$

Il est un acide biatomique.

Quant à l'*alcool caprylique*, nous en avons déjà parlé (845 *quater*).

SUIF.

Sous le nom de *suif*, on désigne particulièrement la *graisse des herbivores*. Le suif ordinaire sera donc pour nous le type des graisses.

969. **Extraction du suif.** — Le suif est renfermé dans des cellules à parois très-minces, qui, en se desséchant à l'air, s'affaissent et prennent des formes polyédriques : si elles sont mouillées, elles ont l'aspect de vésicules plus ou moins ovoïdales.

Le suif, abandonné dans son état normal à l'action de l'air humide et sous l'influence d'une certaine température, subit une espèce de fermentation : le tissu vasculaire et le sang, dont celui-ci est injecté, lui servent de ferment. Il importe donc que le suif soit retiré le plus tôt possible des cellules où il est emprisonné. On y parvient principalement au moyen de la chaleur. La température élevée fond la graisse et la dilate, tandis qu'elle crispe les cellules qui la renferment : ces deux effets contraires déterminent la rupture des cellules, et en même temps l'exsudation de la graisse fluide.

Lorsque cette sorte de séparation est suffisamment opérée, on soutire le suif en le faisant passer au travers d'un tamis, et, avant qu'il se fige, on y ajoute 4 à 5 millièmes d'alun qui doivent faire déposer quelques débris membraneux restés en suspension.

Cette méthode est appelée *méthode au creton*, parce que tous les débris sont pressés et réunis en gros pains, que l'on utilise, sous le nom de *pain au creton*, pour la nourriture des porcs, ou comme engrais.

On facilite quelquefois l'action de la chaleur par celle de l'acide sulfurique. A cet effet, le suif normal est maintenu, pendant deux heures et demie, dans de l'eau acidulée par deux centièmes et demi d'acide sulfurique, et chauffée à 105 ou à 110°. De cette

manière, les membranes se désagrégent ou se dissolvent : on décante le suif liquide, on y ajoute 1 1|2 à 2 millièmes d'alun dissous dans l'eau, et après 10 heures de repos, on le décante et on le laisse refroidir.

Par ce moyen on obtient un suif plus blanc et plus dur, mais qui n'est pas préféré au précédent, surtout pendant l'été, attendu que, tout en ayant plus de dureté, il est onctueux au toucher. Aussi n'emploie-t-on l'acide sulfurique que pour le suif de bœuf, qui est destiné à faire de la *bougie stérarique*, et, par conséquent, à être saponifié.

Ces deux procédés sont rangés parmi les procédés insalubres et incommodes, à cause de la mauvaise odeur qu'ils occasionnent et du danger d'incendie qu'ils impliquent.

M. Evrard emploie des alcalis, et fait de la préparation du suif une opération facile et dépourvue d'inconvénients.

Dans une chaudière cylindrique garnie d'un double fond percé de trous, on place 150 kilogrammes de suif naturel, et l'on y verse un hectolitre d'eau alcalisée par 500 grammes de carbonate de soude rendu préalablement caustique au moyen de la chaux. Un jet de vapeur perdue, introduit sous le double fond, porte le liquide à l'ébullition. Le tissu adipeux se gonfle, la matière grasse se sépare et vient nager à la surface du bain, d'où on l'enlève très-aisément. Il suffit alors de la laver à l'eau chaude, et de la maintenir liquide pendant 7 à 8 heures pour l'avoir très-limpide.

Il faut remarquer que l'alcali n'enlève au suif que les acides odoriférants qui l'accompagnent, et n'empâte point la matière grasse qui résiste longtemps à la saponification.

Le procédé de M. Evrard se recommande par son innocuité, par son économie et par la beauté de son produit.

970. **Propriétés et constitution du suif.** — Presque tous les suifs fondent environ à 38° ; soumis à la saponification, ils donnent, d'une part, de la glycérine, et, d'autre part, trois sels alcalins. Deux de ces sels renferment les mêmes acides que l'on tire des huiles, et que nous connaissons sous les noms d'acide *oléique* et d'acide *margarique;* le troisième sel renferme un acide nouveau pour nous, et qui porte le nom d'acide *stéarique*.

Comme tout porte à croire que les éléments de cet acide se trouvent groupés dans les suifs, d'après les mêmes lois en vertu desquelles se trouvent groupés les éléments des deux autres

acides, nous pouvons conclure que les *graisses* sont formées de trois principes immédiats : la *margarine*, la *stéarine* et l'*oléine*[1].

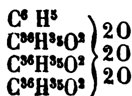
STÉARINE.



971. Préparation, propriétés et constitution de la stéarine. — On peut isoler la stéarine, en chauffant du suif avec de l'essence de térébenthine. La dissolution décantée abandonne, par le refroidissement, une matière solide, que l'on soumet à la presse, entre des feuilles de papier sans colle : cette matière est traitée de la même manière, plusieurs fois de suite ; enfin, elle est dissoute à chaud dans l'éther, qui en abandonne la plus grande partie en se refroidissant.

Ainsi préparée, la *stéarine* est sous la forme de petites lamelles blanches d'un éclat nacré, fusibles entre 60° et 62°. Elle est complétement insoluble dans l'eau, se dissout à peine dans l'alcool froid, et très-bien dans 8 parties d'alcool bouillant.

D'après les travaux synthétiques de M. Berthelot, ce composé est une *tristéarine*, et par conséquent, sa véritable formule est :

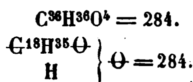


c'est-à-dire, celle d'un éther composé triatomique.

[1] Composition immédiate de plusieurs graisses animales :

	STÉARINE et margarine.	OLÉINE.
Suif ou graisse de mouton	80	20
Moelle de mouton	26	74
— de bœuf	76	24
Suif ou graisse de bœuf	70	30
Graisse de porc	38	62
— d'oie	32	68
— de canard	28	62
— de dindon	26	74

ACIDE STÉARIQUE.



$$C^{36}H^{36}O^4 = 284.$$

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{35}O \\ H \end{matrix}\right\} O = 284.$$

972. Préparation et propriétés de l'acide stéarique. — Pour avoir l'acide stéarique pur, on ne doit pas se borner, ainsi que l'on fait généralement, à traiter plusieurs fois par l'alcool l'acide stéarique du commerce, qui renferme toujours de l'acide margarique, mais il faut suivre le procédé indiqué par M. Chevreul : il consiste à dissoudre le savon de suif dans 6 à 8 parties d'eau chaude, puis à étendre la dissolution de 40 à 50 parties d'eau froide. Il se sépare ainsi, par un long repos, un mélange de bistéarate et de bimargarate de potasse qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. Ce précipité, une fois sec, est dissous à chaud dans de l'alcool à 82° centésimaux. La dissolution laisse déposer, en se refroidissant, la plus grande partie du bistéarate, qui, purifié par plusieurs cristallisations, est enfin décomposé par l'acide chlorhydrique.

L'*acide stéarique* cristallise par fusion en aiguilles brillantes solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il fond à 70°, répand des vapeurs à 300°, et distille en produisant de l'eau, de l'acide carbonique, un hydrogène carboné et de la *stéarone*.

L'acide stéarique, soumis à l'action de l'acide azotique, donne une série fort remarquable de produits acides, qui peuvent être divisés en deux groupes, ainsi qu'on le voit par le tableau suivant.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE STÉARIQUE SOUS L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

ACIDES MONOATOMIQUES.

Acide formique	$C^2H^2O^4$
— acétique	$C^4H^4O^4$
— propionique	$C^6H^6O^4$
— butyrique	$C^8H^8O^4$
— valérique	$C^{10}H^{10}O^4$
— caproïque	$C^{12}H^{12}O^4$ [1]
— œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^4$
— caprylique	$C^{16}H^{16}O^4$
— pélargonique	$C^{18}H^{18}O^4$
— caprique	$C^{20}H^{20}O^4$

ACIDES BIATOMIQUES.

Acide succinique	$C^8H^6O^8$
— adipique	$C^{12}H^{10}O^8$
— pimélique	$C^{14}H^{12}O^8$
— subérique	$C^{16}H^{14}O^8$
— sébacique	$C^{20}H^{18}O^8$

[1] Le *Satyrium hircinum* présente, comme on sait, une odeur de bouc très-péné-

RÉSUMÉ.

952. On appelle *corps gras* tout corps neutre, insoluble dans l'eau, onctueux et *saponifiable*.

953. On distingue les corps gras, qui se saponifient facilement et en mettant en liberté de la glycérine, des corps gras, dont la saponification est difficile et qui ne donnent pas naissance à de la glycérine, mais à une substance qui en joue le rôle chimique.

954. La *glycérine* ($C^6H^8O^6$) est extraite des eaux qui ont servi à la saponification des corps gras.

955 et 956. La *glycérine* a l'aspect et la saveur d'un sirop incolore : sa densité est 1,280. A la distillation, elle donne de l'*acroléine* ($C^6H^4O^2$). Sous l'action des ferments elle se transforme en acide *propionique* ($C^6H^6O^4$); en s'oxydant elle devient *acide glycérique* ($C^6H^6O^8$). Toutes ses réactions et métamorphoses prouvent que la glycérine est un *alcool triatomique* $\left(\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^6\Big)$.

957. En considérant la glycérine comme un alcool triatomique, on doit la rattacher au propylglycol, comme celui-ci se rattache à l'alcool propionique ; d'où la conséquence qu'à chaque alcool monoatomique doivent correspondre un alcool à 2 atomes et un alcool à 3 atomes.

958. M. Würtz a obtenu la glycérine par synthèse, en remplaçant dans le *tribromure de propylène* (C^6H^6,Br^3) les trois molécules de brome par des quantités équivalentes d'oxygène et d'eau.

959. La chirurgie, la médecine et la parfumerie tirent de grands avantages de l'emploi de la glycérine. Elle est en effet un bon cosmétique ; elle combat les maladies de la peau, et améliore l'état pathologique des plaies.

960. On extrait l'*huile d'olive* du fruit de l'*olea europea*. Elle est formée de 72 parties d'*oléine* et de 28 parties de *margarine* et de *palmitine*.

961. La *margarine* ($C^{108}H^{104}O^{12}$) fond entre 47° et 49°, et possède toutes les propriétés des corps gras neutres dont les caractères essentiellement chimiques sont les mêmes que ceux des éthers composés.

962 et 963. L'*acide margarique* ($C^{34}H^{34}O^4$) est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool bouillant ; il fond à 60°. Suivant M. Heintz, il est un mélange d'*acide palmitique* ($C^{32}H^{32}O^4$) et d'*acide stéarique* ($C^{36}H^{36}O^4$).

963 *bis*. L'*oléine* est liquide et saponifiable à chaud, mais très-difficilement à froid. La difficulté de l'obtenir pure en a empêché l'analyse ; mais il est probable qu'elle a une composition analogue à celle de la *margarine*. Par la distillation, elle donne de l'acide *sébacique* ($C^{20}H^{18}O^8$).

963 *ter*. La propriété qu'ont certaines huiles de durcir par l'action de

trante. Cette odeur est due principalement à la présence de l'acide caproïque $C^{12}H^{12}O^4$ que l'on rencontre dans la graisse de la vache et de la chèvre.

On en retire l'acide en distillant une grande quantité de fleurs de cette plante. Le produit de la distillation est acide et renferme les acides butyrique, valérique et caproïque et un peu d'acide caprylique. (M. CHAUTARD.)

l'air (*huiles siccatives*) tient à une altération de leur oléine, dont la nature n'est nullement celle de l'oléine des huiles que l'air ne fait que rancir. La prétendue oléine des huiles siccatives ne donne pas d'acide oléique par la saponification et l'hyponitride ne la durcit pas.

964. L'huile d'olive soumise à la distillation se décompose, en produisant des carbures d'hydrogène, de l'acide sébacique et de l'*acroléine* (*hydrure d'allyle*) ($C^6H^4O^2$), qui est l'aldéhyde de l'*alcool allylique* ($C^6H^6O^2$). L'huile d'olive est saponifiable par les alcalis et par les acides, et même par la vapeur d'eau surchauffée à 300°, pourvu que la pression soit moindre que celle de l'atmosphère. L'hypoazotide la durcit, ainsi que toutes les huiles non siccatives, car leur oléine se métamorphose en un corps isomère, l'*élaïdine*.

965. On reconnaît la présence de l'huile d'œillette dans celle d'olive au degré de dureté que prend celle-ci par l'action de l'hypoazotide, ou bien par la détermination de la densité au moyen d'un aréomètre spécial. Les essais aréométriques, au moyen d'instruments portant des graduations particulières, servent aussi à découvrir les huiles fraudées par d'autres huiles d'une moindre valeur.

La présence des huiles des crucifères est indiquée par une réaction provenant du soufre qui en fait partie.

Enfin, les falsifications des huiles peuvent être constatées par les réactions que donnent les acides et les alcalis.

966. On épure les huiles soit par le repos, soit par l'acide sulfurique, soit au moyen du tan frais.

967 et **968.** L'huile de ricin se dissout entièrement dans l'alcool, et en se saponifiant, elle produit de la glycérine et de l'*acide ricinolique* ($C^{36}H^{34}O^6$). Chauffée avec un excès de potasse, elle dégage de l'hydrogène et produit de l'acide sébacique ($C^{20}H^{18}O^8$) et de l'*alcool caprylique* ($C^{16}H^{18}O^2$).

Le premier produit est un acide biatomique en aiguilles nacrées, fusibles à 126°, et solubles dans l'eau bouillante.

L'alcool caprylique est un liquide qui bout à 180°, et qui brûle avec une flamme blanche. Il est un excellent dissolvant des résines et des corps gras.

969 et **970.** On extrait le suif des cellules où il se trouve naturellement emprisonné, au moyen de la fusion aidée souvent par un peu d'acide sulfurique, et quelquefois par les alcalis.

Le suif fond généralement à 38°; par la saponification, il produit de la glycérine et des acides *oléique*, *margarique* et *stéarique*. Le suif est donc formé de *margarine*, d'*oléine* et de *stéarine*.

971. On isole la *stéarine* du suif au moyen de l'essence de térébenthine. La stéarine est en lamelles blanches fusibles à 60 ou 62°, et solubles dans l'alcool bouillant. Tout fait croire que sa composition ($C^{114}H^{110}O^{12}$) est celle qui est propre à une *tristéarine*, c'est-à-dire à de la glycérine dont les trois molécules d'hydrogène sont remplacées par trois molécules de *stéaryle* ($C^{36}H^{35}O^2$).

972. On tire l'*acide stéarique* ($C^{36}H^{36}O^4$) du bistéarate de potasse qu'on obtient en décomposant, par un excès d'eau, le savon de suif. L'acide stéarique cristallise en aiguilles brillantes solubles dans l'alcool

et l'éther, et fusibles à 70°. Soumis à l'action de l'acide azotique, il donne naissance à deux séries d'acides volatils dont l'une est monoatomique, l'autre biatomique.

LXIIIe LEÇON

BOUGIE STÉARIQUE. — GRAISSES. — BEURRES. — CIRES. — SAVONS.

SOMMAIRE. — 973. Saponification du suif. — 974. Décomposition du savon calcaire et séparation des acides gras. — 975. Coulage ou moulage des bougies. — 976. Bougie stéarique de qualité inférieure. — 976 *bis*. Théorie du procédé de saponification de M. Milly. — 976 *ter*. Saponification par les carbonates alcalins et terreux anhydres. — 977. Propriétés de l'*huile de palme*. — 978. Le *beurre ordinaire* est un corps gras des plus complexes. Propriétés du beurre. — 979 et 980. Composition et caractères des beurres de *coco*, de *muscade* et de *cacao*. — 981. *Blanc de baleine* ou *spermacéti*. Préparation, propriétés et constitution de la *cétine*. — 982. Propriétés de l'*éthal* ou *alcool éthalique*. — 983. Usage du *blanc de baleine*. — 984. Préparation, propriétés et constitution de la *cire des abeilles*. *Myricine*. *Cérine*. *Céroléine*. — 985. Essais pour reconnaître la pureté de la cire. — 986. Propriétés et nature des *cires de Chine et du Japon*. — 987. Considérations générales sur les *savons*. — 988. Phases principales de la fabrication des savons. — 989. Marche pratique de la fabrication des savons : (*a*) préparation des lessives caustiques ; (*b*) saponification ; (*c*) comment on obtient à volonté le *savon blanc* ou le *savon marbré*. — 990. Préparation des *savons mous*. — 991. Préparation de savons divers : (*a*) *savon transparent* ; (*b*) *savon à la neige* ; (*c*) *savon de résine*. — 992. Programme des leçons suivantes. — RÉSUMÉ.

Les principes immédiats neutres et solides des matières grasses ont un point de fusion inférieur à celui des acides gras auxquels ils donnent naissance en se saponifiant.

COMPARAISON DES POINTS DE FUSION PROPRES AUX PRINCIPES IMMÉDIATS NEUTRES DES CORPS GRAS ET AUX ACIDES QUI EN DÉRIVENT.

NOM DU PRINCIPE IMMÉDIAT.	POINT de fusion.	NOM DE L'ACIDE GRAS.	POINT de fusion.
Myristine	+ 31	Acide myristique	+ 49
Élaïdine	+ 32	— élaïdique	+ 45
Anamirtine	+ 35	— anamirtique	+ 68
Margarine	+ 47	— margarique	+ 60
Palmitine	+ 48	— palmitique	+ 60
Stéarine	+ 60	— stéarique	+ 70

Ce fait, observé il y a longtemps par M. Chevreul et par Gay-Lussac, a été l'origine d'une des belles industries de notre

époque, la fabrication de la *bougie stéarique*. Cette industrie est devenue si populaire que nous nous croyons obligé d'en dire quelques mots.

FABRICATION DE LA BOUGIE STÉARIQUE.

La fabrication de la bougie stéarique est fondée sur la saponification du suif de bœuf. Les acides stéarique et margarique qui en résultent, ayant un point de fusion qui s'approche de celui de la cire, partageant d'ailleurs plusieurs des qualités de cette dernière substance, ont pu la remplacer pour l'éclairage de luxe. C'est ainsi que les classes moyennement aisées ont été mises à la portée d'une jouissance qui était jadis réservée à la classe riche.

Le procédé pour préparer la bougie stéarique se résume en quatre opérations: *la saponification du suif à l'aide de la chaux*; *la décomposition du savon calcaire*; *la séparation des acides gras*; *le coulage*.

973. **Saponification du suif.** — Pour saponifier le suif, on introduit dans une cuve en bois doublée en plomb et de la capacité de 2,000 litres, 500 kilogrammes de suif et 8 hectolitres d'eau: on chauffe ces matières au moyen d'un tube circulaire placé dans le fond de la cuve et qui lance de la vapeur par un grand nombre d'orifices. Quand le suif est fondu, on ajoute peu à peu 6 hectolitres de bouillie de chaux contenant 70 kilogrammes de cette base; on agite le mélange soit à bras, soit mécaniquement. Après sept heures, on soutire la partie liquide qui tient en dissolution la glycérine; puis on extrait de la cuve le savon calcaire, que l'on pulvérise et qu'on transporte dans d'autres cuves, où il est décomposé par l'acide sulfurique[1].

974. **Décomposition du savon calcaire, et séparation des acides gras.** — Les cuves à décomposition sont à peu près pareilles à celles qui servent à la saponification. Bien que le

[1] M. Jacquelain a fait la remarque importante que, si l'acide sulfurique qui doit servir à la décomposition du savon calcaire contient de l'acide azotique, on perd une partie assez notable des acides gras. Or, il est d'usage dans l'industrie de se servir d'acide sulfurique des chambres, qui marque 53° et qui contient, suivant une analyse de M. Jacquelain même, 12,5 p. 100 d'acide azotique. Aussi depuis longtemps savait-on que le rendement en acides gras n'était jamais tel que la théorie l'indique. Il sera donc nécessaire désormais ou d'employer de l'acide sulfurique à 66°, ou de purifier celui à 53°. On peut y parvenir en faisant arriver un jet de gaz acide sulfureux dans la chaudière pendant la fusion du suif, et jusqu'à son entière saponification. Voir, pour plus amples détails, un rapport de M. Jacquelain, imprimé dans le *Bulletin de la Société d'encouragement*, livraison du mois de mai 1852, page 320.

calcul indique 122 kilogrammes d'acide sulfurique normal, comme étant la proportion nécessaire pour saturer 70 kilogrammes de chaux, toutefois on en met d'ordinaire 133 à 134 kilogrammes. Lorsque la décomposition des savons est terminée (ce qui arrive à peu près au bout de trois heures), on laisse reposer la masse : alors les acides gras viennent surnager, le sulfate de chaux se dépose au fond de la cuve, et le liquide acide reste interposé sous la couche oléagineuse. Au moyen d'un robinet convenablement disposé, on fait passer les acides gras liquides dans une cuve semblable aux précédentes, chauffée également à la vapeur. Ici, les dernières traces de chaux sont enlevées au moyen d'acide sulfurique étendu ; les acides gras, ainsi épurés, sont encore conduits dans une nouvelle cuve où on les lave à l'eau chaude. Enfin, on les coule dans des moules en fer où ils cristallisent, puis on les enveloppe dans une serge et on les soumet à la presse hydraulique pour en séparer l'acide oléique [1].

Malgré toutes ces opérations, les acides gras contiennent encore quelques traces de chaux ; pour les en débarrasser, on les traite encore par de l'acide sulfurique très-étendu et par plusieurs lavages successifs à l'eau chaude.

975. **Coulage.** — Les moules dans lesquels on coule les bougies sont faits avec un alliage d'un tiers d'étain et deux tiers de

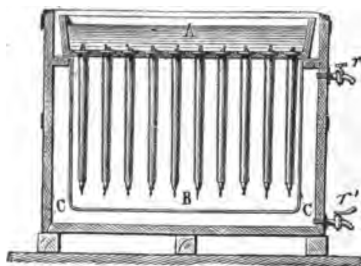


Fig. 237. — Moule pour les bougies stéariques.

plomb. Aujourd'hui, ils ne sont presque plus isolés comme autrefois : ils sont, en général, réunis de telle sorte que leur base

[1] L'acide oléique est employé au graissage (ensemage) des laines. Il présente l'avantage d'être facilement enlevé après le travail de la laine, au moyen du carbonate de soude, et sans exiger de savon ; mais pour peu qu'il ait été mal lavé et qu'il retienne des acides cristallisables en trop fortes proportions, les inconvénients ne sont pas compensés par l'économie.

débouche dans le fond d'une caisse qui leur sert d'entonnoir commun (*fig.* 237).

Chaque moule porte dans son axe une mèche qui est fixée en bas par une cheville en bois, ou par une espèce de petit robinet en laiton ; en haut, par un nœud qui s'appuie sur la petite ouverture centrale d'un disque évidé. Les mèches sont tressées et *boracisées*. En vertu du tressage, la mèche, au fur et à mesure que la bougie brûle, recourbe légèrement son extrémité qui déborde la flamme, plonge dans l'air et s'y incinère. L'acide borique vitrifie les cendres de la mèche et empêche qu'elles ne salissent la bougie : en effet, cet acide forme, avec la chaux, la potasse et la silice des cendres du coton, un verre fusible qu'on voit briller, sous forme d'un globule, à l'extrémité de la mèche.

Les moules, ainsi apprêtés et rangés par vingt-quatre ou trente au fond de l'entonnoir commun AB, sont adaptés à un chauffoir CC où arrive de la vapeur ; les deux robinets *r*, *r'* servent, l'un à laisser échapper l'air, l'autre à laisser écouler l'eau de condensation.

Dès que la température des moules est environ à 45°, on les porte près de la *chaudière de fusion* et on les remplit avec de l'acide stéarique encore liquide, mais qui est très-près de son point de figement : ces précautions sont nécessaires afin que l'acide gras puisse couler, remplir les moules et se figer ensuite avec assez de rapidité pour prendre une texture confuse et à grains fins.

Il ne reste plus qu'à blanchir et polir les bougies pour que la fabrication soit achevée. On les blanchit, en les exposant quelque temps à la lumière et à l'humidité ; on les polit, en les plongeant d'abord dans une dissolution faible de carbonate de soude, ensuite en les frottant avec du drap.

Cette industrie a pris un développement considérable. Sans les travaux mémorables de M. Chevreul sur les corps gras, cette industrie serait probablement encore inconnue.

976. **Bougie stéarique de qualité inférieure.** — On fait une autre bougie stéarique inférieure à la précédente, mais de beaucoup supérieure à la chandelle ordinaire. Sa confection est fondée sur la saponification par l'acide sulfurique, et sur la distillation des acides gras au milieu de vapeur surchauffée et à faible tension. Son grand avantage consiste en ce qu'elle facilite l'emploi d'une foule de résidus et de matières grasses infectes :

de plus, elle augmente la consommation de l'huile de palme et d'autres matières grasses végétales tirées d'Afrique et des colonies.

Les graisses [1], placées dans des chaudières métalliques chauffées à la vapeur, sont traitées par de l'acide sulfurique dont la proportion varie entre 8 et 16 centièmes, selon la nature des matières [2]. On porte la température jusqu'à 100°, et on la maintient, pendant quinze à vingt heures, en brassant sans cesse le mélange : d'abord, l'acide sulfurique se combine avec la matière grasse entière (stéarine, margarine, oléine) ; en isolant ensuite la glycérine à l'état d'acide sulfoglycérique, il forme avec les acides gras des composés doubles (acides sulfoléique, sulfomargarique, sulfostéarique) que l'eau décompose sous l'influence de la chaleur. Les matières étrangères se détruisent en grande partie par l'action de l'acide sulfurique, en donnant des résidus charbonneux et des produits solubles dans l'eau.

Les acides gras devenus libres sont lavés, puis placés dans un appareil distillatoire dans lequel on fait passer de la vapeur d'eau chauffée à 300 ou à 400° et avec une force élastique moindre que celle de l'atmosphère. C'est ainsi que les acides gras distillent avec de l'eau, dont on les sépare pour les soumettre à la presse. On procède ensuite au coulage, et afin de mieux éviter toute apparence cristalline à l'extérieur des bougies, et souvent aussi, pour masquer une légère couleur jaunâtre, on les recouvre d'une pellicule plus blanche au moyen d'acide stéarique pur mêlé avec $\frac{1}{100}$ de cire [3].

[1] Voici la liste des principales matières grasses employées à la fabrication de cette sorte de bougie stéarique :

1° Graisses de Reims et de Turcoing, extraites des eaux savonneuses ;
2° Résidus du graissage et dégraissage des laines ;
3° Graisses d'os ;
4° Graisses vertes, mélange des matières grasses, résidus des cuisines ;
5° Graisses de boyaux, provenant de raclures des intestins ;
6° Résidus et dépôts d'huile d'olive ;
7° Dépôts des huiles de baleine et de foie de morue ;
8° Huile de palme ;
9° Huiles brunes extraites des graines du cotonnier ;
10° Résidus savonneux.

[2] Pour l'huile de palme 8 à 9 centièmes ; pour les graisses vertes et pour celles de Reims et de Turcoing 10 à 13 ; pour les suifs 12 à 16, etc., etc.

[3] Jusqu'à ces derniers temps la saponification par l'acide sulfurique n'a jamais donné que des produits inférieurs. Il n'en est plus ainsi aujourd'hui : M. Milly est parvenu à régulariser ce genre de saponification de telle sorte que le produit non

976 *bis*. Théorie du procédé de saponification de M. Milly. — A l'occasion de l'Exposition universelle de 1855, M. Milly a fait connaître un procédé de saponification par lequel la chaux est réduite de 15 à 4 p. 100 de la matière grasse, pourvu que la température des chaudières soit plus élevée.

M. Pelouze a étudié le fait, et a trouvé que, lorsqu'on expose du savon de chaux mêlé avec de l'huile (100 du premier, 40 de la seconde) et de l'eau, dans une marmite de Papin portée à 155 ou 165°, la saponification est complète. On obtient un savon très-acide et de la glycérine.

On sait que l'eau ne dédouble les corps gras qu'à 220° : comment expliquer l'expérience de M. Pelouze?

En s'étayant des observations de M. Chevreul relatives à l'action de l'eau sur les savons, on peut admettre que, sous la double influence de l'eau et de la chaleur, il se forme un savon acide et un savon basique ; ce dernier saponifie de la matière grasse, se neutralise, et puis se dédouble ; le nouveau savon basique agit de nouveau sur la matière grasse, et ainsi de suite.

(PELOUZE.)

976 *ter*. Saponification par les carbonates alcalins et terreux anhydres. — Les carbonates alcalins et terreux anhydres, soumis à l'action de la chaleur (+ 260°) en présence des corps gras perdent leur acide carbonique qui se dégage, tan-

seulement est de première qualité, mais plus abondant que celui fourni par la saponification à la chaux.

Voici, en abrégé, le procédé de M. Milly.

Du suif chauffé à 120° s'écoule et se mêle avec 6 pour 100 de son poids d'acide sulfurique concentré. Le mélange devient intime au moyen d'une agitation dans une baratte en fonte. Une action se produit qui a pour résultat la coloration de la masse, mais au bout de 2 à 3 minutes on l'arrête entièrement en faisant couler le mélange dans un grand cuvier plein d'eau bouillante où se délaye la glycérine, inaltérée ou régénérée, et où se séparent, à la surface de l'eau, des acides gras extrêmement colorés, mais dont la substance colorante est soluble seulement dans la partie de ces acides gras qui est naturellement liquide. On conçoit donc qu'en pressant la masse entière des acides gras d'abord à froid, puis à chaud, on obtienne un gâteau d'acides gras solides, parfaitement incolores et propres à être immédiatement coulés en bougies. L'opération entière ne dure pas plus d'une heure.

Par ce mode d'opération, une certaine quantité d'acides gras solides doit se concentrer dans la partie liquide et colorée, et rester empâtée par ce magma oléagineux comme le sucre cristallisable dans la mélasse. Aussi M. Milly soumet-il cet acide à la distillation et en retire-t-il, outre l'acide oléique distillé, 9 à 10 pour 100 d'acides gras solides.

En somme, ce procédé de saponification si rapide et si simple permet d'extraire de 100 parties de suif 60 à 62 parties d'acides gras très-propres à être coulés en bougies, tandis que le meilleur procédé de saponification par la chaux ne produit pas au delà de 45 pour 100 d'acides gras.

dis que les acides gras et les oxydes se combinent pour former de véritables savons.

On peut obtenir ainsi des savons à base de potasse, de soude, de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie ; mais la glycérine se décompose, et pendant sa saponification il se dégage un mélange gazeux formé d'acide carbonique, d'hydrogène, de carbures d'hydrogène, etc., etc. [1]. (SCHEURER-KESTNER.)

GRAISSES.

977. **Propriétés de l'huile de palme.** — L'*huile de palme* (que l'on pourrait appeler *graisse de palme*), tout en partageant les propriétés générales et la constitution chimique des autres

[1] Un corps gras à l'état ordinaire, le suif, par exemple, rancit rapidement quand il est exposé à l'air humide ; à l'état de globules, il se conserve longtemps sous forme de lait ou de poudre.

L'état globulaire peut être produit par le jaune d'œuf, par la bile, par les matières albumineuses, et industriellement on l'obtient en mêlant du suif fondu à 45° avec de l'eau à 45° contenant 5 à 10 p. 100 de savon.

A l'état de globules, le suif absorbe immédiatement la lessive de soude salée et chaude en quantité variable suivant la température, de sorte qu'on peut gonfler et dégonfler chaque globule en abaissant ou en élevant la température de 45 à 60 degrés. C'est ainsi que chaque globule attaqué de toute part par l'alcali, abandonne sa glycérine assez rapidement pour qu'en peu de temps on obtienne un lait dont chaque globule est un globule de savon parfait, gonflé de lessive. Deux ou trois heures suffisent pour accomplir cet effet.

La saponification est d'une perfection telle qu'il suffit, pour extraire l'acide stéarique, de diviser ce savon dans l'eau froide acidulée avec une quantité d'acide sulfurique proportionnelle à celle de la soude employée, de séparer par la fusion les acides gras mêlés ou combinés à l'eau chargée de sulfate de soude, de faire cristalliser et de presser à froid pour obtenir l'acide stéarique sans altération, sans odeur, fusible à 58 ou 59 degrés, et l'acide oléique presque incolore *.

Rigoureusement l'opération exige six heures de travail, et en vingt-quatre heures on peut obtenir du savon aussi parfait, aussi neutre, aussi mousseux que du vieux savon de Marseille. En effet, chaque globule était attaqué séparément à l'intérieur et à la surface, sans empâtage ni cuites en masse, aucune partie n'échappe à la saponification ; on comprend aussi que la soude caustique, agissant à une température moyenne, n'altère pas les corps gras comme dans les procédés ordinaires où une partie des huiles est entraînée dans les lessives mousseuses et colorées et produit une perte sensible.

Il suit de ce qui précède qu'on peut obtenir en plus grande quantité et en vingt-quatre heures un savon supérieur au meilleur savon de Marseille fait en 30 ou 40 jours et conservé plusieurs mois. (M. MÈGE-MOURIÈS.)

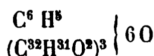
Le procédé ci-dessus a été adopté par l'industrie. Aux environs de Paris une fabrique produit, par ces procédés, 1,300 kil. de corps gras par jour.

* L'acide oléique pour se saponifier n'a besoin que de se trouver en contact avec de la soude et donne ainsi du savon blanc de première qualité. Mêlé à des corps gras neutres, on le globulise et ensuite on le saponifie comme il a été dit ci-dessus.

graisses, ne donne, par la saponification, aucun des acides gras que nous connaissons jusqu'à présent.

L'huile de palme, dont on fait un grand usage dans le commerce, a la consistance de l'axonge, est jaune-rougeâtre et fond entre 27° et 30°. Elle est formée de 30 centièmes d'une substance solide, et de 70 centièmes d'une substance liquide. Cette dernière n'a pas encore été bien étudiée : la première est la *palmitine*, que l'on isole par pression et que l'on purifie en la faisant cristalliser dans l'éther.

La palmitine cristallise en aiguilles fusibles à 61°,5, et elle se solidifie à 45°,5. Par la saponification, elle donne de la glycérine et de l'acide palmitique ($C^{32}H^{32}O^{4}$). Ces caractères étant les mêmes que ceux de la *tripalmitine* artificielle, préparée par M. Berthelot, il faut conclure que la véritable composition de la palmitine naturelle de l'huile de palme doit être représentée par la formule



$$\left.\begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ (C^{32}H^{31}O^{2})^{3} \end{matrix}\right\} 6O$$

L'huile de palme est extraite des graines de l'*elaïs guineensis* ; ces graines contiennent un ferment qui détermine la décomposition de l'huile ; c'est pourquoi celle-ci renferme très-souvent une grande quantité d'acide palmitique libre.

Suivant M. Pelouze, dans toutes les graines oléagineuses broyées et abandonnées à elles-mêmes pendant quelque temps, une fermentation spontanée se manifeste, qui a pour résultat la mise en liberté d'acides gras, et qui est due à la présence du même ferment des graines de l'*elaïs guineensis*.

BEURRES.

Arrivons au dernier groupe des corps gras à saponification facile. Le *beurre* ordinaire en sera le type. Nous parlerons de la préparation du beurre lorsque nous étudierons le lait ; pour le moment, nous n'avons à nous occuper que de sa composition.

978. **Le beurre ordinaire est un corps gras très-complexe. Propriétés du beurre.** — Il est facile de voir que le beurre est un mélange de plusieurs matières neutres. Si l'on abandonne à la température de 20° une certaine quantité de beurre fondu, on verra que dans la masse il se forme des grumeaux blancs cristallins de *margarine*, dont la proportion est

de $\frac{11}{100}$; le reste se compose, pour la plus grande partie, d'*oléo-butyrine*, de quelque peu de *butyrine*, *caprine* et *caproïne*.

D'après un travail de M. Heintz, le beurre serait formé de neuf corps gras neutres :

1° Oléine,	4° Capryline,	7° Palmitine,
2° Butyrine,	5° Caprine,	8° Stéarine,
3° Caproïne,	6° Myristine,	9° Butine.

La *butine* serait un nouveau principe gras neutre, dont l'acide (butinique) aurait la formule $C^{40}H^{40}O^4$, et serait un homologue de l'acide acétique.

Tout en laissant à M. Heintz la responsabilité de ces résultats, il est certain que peu de corps gras présentent une composition aussi complexe que le beurre ordinaire, et c'est peut-être à cette circonstance qu'est due sa facile altération ; en effet, une partie des acides qu'une cause saponifiante quelconque peut rendre libres dans le beurre, sont doués d'une odeur excessivement désagréable ; tels sont les acides *butyrique*, *caproïque*, *caprylique* et *caprique*. Le beurre ordinaire fond vers 35°, et sa saponification est très-prompte.

979. **Composition et caractères du beurre de coco.** — La composition du *beurre de coco* est peut-être plus complexe que celle du beurre de la vache, car, par la saponification, on peut en tirer six acides.

1° L'acide caproïque,	4° L'acide laurique,
2° — caprylique,	5° — myristique,
3° — caprique,	6° — palmitique.

Ce corps gras fond entre 15° et 20° ; il est légèrement coloré en jaune, et rancit avec une grande facilité.

980. **Beurres de muscade et de cacao.** — Le *beurre de muscade* est composé en grande partie de *myristine*, substance fusible à 31° ; il se décompose, sous l'influence des alcalis, en acide myristique et en glycérine.

Enfin, le *beurre de cacao* semble faire retour à la composition des corps gras les plus ordinaires, car il est composé exclusivement d'oléine et de stéarine. Après avoir cristallisé plusieurs fois dans l'éther, il fond à 30° et il se fige à 23°.

En résumé, tous les corps gras compris dans la première classe ont une constitution chimique semblable. Ils peuvent être tous comparés à des éthers composés. Ils opposent, comme ces der-

niers, une résistance plus ou moins longue aux influences décomposantes : leur décomposition est toujours le résultat d'un *dédoublement* accompagné d'*assimilation d'eau*.

CORPS GRAS A SAPONIFICATION DIFFICILE.

Les corps gras à saponification difficile étant peu nombreux, il n'est pas nécessaire d'en abréger l'étude par le choix d'un type. Nous ne trouverons dans cette classe que le *blanc de baleine* et quelques *cires*.

981. **Blanc de baleine ou spermacéti. Préparation, propriétés et constitution de la cétine.** — Les vastes cavités de la tête du cachalot (*physeter macrocephalus*) sont remplies d'une huile tenant en dissolution une matière grasse qui, après la mort de l'animal, se sépare sous forme cristalline. Cette matière (*blanc de baleine, spermacéti*) renferme toujours une portion du liquide qui la tenait en dissolution ; pour l'en débarrasser, il faut la dissoudre plusieurs fois dans l'alcool bouillant, d'où elle précipitera en paillettes nacrées. Ainsi purifiée, elle porte le nom de *cétine*.

La cétine est une substance blanche, à texture cristalline, sans odeur, fusible à 49°, et se figeant en une masse formée de larges lames. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant, les essences et l'éther. Sa composition est représentée par $C^{64}H^{64}O^4$.

On ne saponifie aisément la cétine qu'en la fondant avec de la potasse en poudre. On obtient ainsi un corps neutre, l'*éthal*, et un acide, l'*acide éthalique*, qui reste combiné avec la potasse.

La composition du corps neutre est........................	$C^{32}H^{34}O^2$
L'acide à l'état libre se compose de...........................	$C^{32}H^{32}O^4$
	$C^{64}H^{66}O^6$
Retranchons de leur somme la composition de la *cétine*........	$C^{64}H^{64}O^4$
On aura pour différence les éléments de deux molécules d'eau...	H^2O^2

La saponification de la cétine s'accomplit donc d'après les mêmes lois que celle de la margarine, de la stéarine, etc., etc. ; d'où nous pouvons conclure que la cétine est chimiquement constituée comme tous les corps gras.

L'acide qui provient de la cétine porte le nom d'*acide éthali-*

que, $C^{32}H^{32}O^4$, mais on pourrait l'appeler acide *palmitique* (acide de l'huile de palme), parce qu'il en a la composition et toutes les propriétés.

Tels sont les résultats très-nets auxquels sont parvenus MM. Dumas et Stas; mais, postérieurement, M. Heintz a prétendu que la cétine, en se saponifiant, produit, en outre de l'acide palmitique, de l'*acide stéarique*, de l'acide *myristique* et de l'acide *lauro-stéarique*; de façon que la *cétine*, malgré tous ses caractères qui rappellent une espèce bien définie, ne serait, ainsi que tous les corps gras, qu'un mélange de plusieurs espèces.

982. **Propriétés de l'éthal ou alcool éthalique.** — Le corps neutre, qui, dans la *cétine*, joue le rôle de glycérine, est connu, avons-nous dit, sous le nom d'*éthal* ($C^{32}H^{32}O^4$), corps cristallisable en lames brillantes. Fondu dans un tube, l'éthal se fige à 48° ; fondu sur l'eau, il se solidifie à 51°. (CHEVREUL.) Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, et peut être distillé sans altération. On l'appelle aussi *alcool éthalique*, car il présente plusieurs réactions qui le rendent comparable à l'alcool. En effet, avec l'éthal et l'acide sulfurique, on peut préparer l'*acide sulfoéthalique* ($C^{32}H^{33}O,SO^3HO,SO^3$), qui correspond à l'acide sulfovinique; avec le perchlorure de phosphore, il produit un corps huileux ($C^{32}H^{33}Cl$) homologue de l'éther chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe à 220° un mélange d'éthal et de chaux potassée, on obtient l'acide éthalique, comme on obtiendrait l'acide acétique si l'on soumettait l'alcool au même traitement. Enfin, si l'on distille de l'éthal avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient le *cétène* ($C^{32}H^{32}$), qui est au corps dont il dérive ce que le gaz oléifiant est à l'alcool. Au surplus, M. Berthelot, ayant combiné l'éthal avec l'acide stéarique, a formé un véritable corps gras neutre et a mis en pleine évidence sa nature alcoolique.

983. **Usage du blanc de baleine.** — Le *blanc de baleine*, dont l'importation annuelle monte environ à 150,000 kilogrammes, est presque exclusivement employé à la fabrication des bougies dites de *spermacéti*. La confection de ces bougies exige des matières premières très-choisies, parce que les moindres impuretés deviendraient visibles au milieu d'une masse transparente.

Si l'on employait le blanc de baleine seul, on obtiendrait des bougies à texture lamelleuse et très-cassante. On évite ce défaut en y ajoutant 3 p. 0/0 de cire la plus blanche.

Ces bougies se font par moulage; la matière doit être assez

chaude pour que les parties qui se sont solidifiées sur les parois des moules, lors de la coulée, se liquéfient de nouveau. L'expérience a prouvé que la température de 60° est suffisante.

Le blanc de baleine éprouve, par le refroidissement, un retrait considérable ; il en résulte, autour de la mèche, un vide qui s'étend quelquefois jusqu'à la moitié de la bougie ; on comble ce vide en y coulant de nouvelle matière.

On polit les bougies de spermacéti en les roulant entre les mains. Pour les avoir colorées, on introduit dans le blanc de baleine fondu une très-faible quantité de matières colorantes broyées à l'huile. Les matières les plus convenables à employer sont : le *carmin*, pour le rouge ; le *chromate de plomb*, pour le jaune ; le *bleu de Prusse*, pour le bleu. La proportion minime de ces substances, qu'il suffit d'ajouter à la bougie pour lui donner une teinte agréable à l'œil, n'a aucune influence sur la couleur et l'éclat de la lumière.

CIRES.

On comprend sous le nom générique de *cires* des substances qui ont plusieurs propriétés des corps gras, telles que la fixité, l'insolubilité dans l'eau, la solubilité dans les menstrues très-hydrogénées, la fusibilité et le toucher gras. Quelques-unes d'entre elles sont saponifiables : elles proviennent, pour la plupart, du règne végétal ; quelques-unes, en bien petit nombre, sont élaborées par certains insectes.

Voici les principales cires connues, leur composition centésimale et leur point de fusion. Nous n'étudierons que celle d'abeille, qui nous intéresse plus que toutes les autres, et nous dirons seulement quelques mots sur les cires de Chine et du Japon.

TABLEAU DES CIRES.

NOMS.	ÉLÉMENTS				PROVENANCES.
	Carbone	Hydrogène.	Oxygène.	POINT de fusion.	
Cire commune....	80,35	13,35	6,30	+ 66	Des abeilles.
Cire de Chine....	80,66	13,30	6,04	+ 83	D'un hyménoptère.
Cire du Japon....	73,40	11,85	14,75	+ 42	?
Cire de myrica....	74,23	12,07	13,70	+ 47,5	Des fruits de plusieurs espèces de *myrica*.
Cire d'aucuba.....	73,99	11,35	14,66	+ 36,5	De la *myristica sebifera*.
Cire de bicuyba...	74,38	11,11	14,51	+ 35	De la *myristica bicuyba* [1].
Cire de carnauba..	80,33	13,07	6,60	+ 85	Du *carnauba*, palmier du Brésil.
Cire de palmier...	80,48	13,30	5,97	?	Du *ceroxylon andicola* [2].
Cérosie.....	83,64	12,27	4,09	+ 80	De la canne à sucre.
Cire des Andaquies.	?	?	?	+ 77	D'un mélipone d'Amérique.

[1], [2] Ces deux cires sont probablement une seule et même espèce.

984. **Préparation, propriétés et constitution de la cire des abeilles. Myricine, Cérine, Céroléine.** — La cire forme les cloisons des alvéoles hexagonaux dans lesquels les abeilles déposent leur miel. Dès qu'elle a été séparée de cette dernière substance, on la fond dans l'eau et on la lave. C'est alors de la cire jaune : pour la blanchir, on l'expose en lames minces sur le pré ; l'humidité et la lumière vive semblent brûler ses principes colorants et aromatiques, car, après le blanchiment, elle renferme un peu moins de carbone et n'a plus aucune odeur.

La cire est très-cassante à 0°, se ramollit à 30°, et fond vers 66°. Soumise à la distillation, elle donne des carbures d'hydrogène gazeux, liquides et solides, dont plusieurs sont isomères avec l'hydrogène bicarboné : elle produit en outre de l'acide margarique et de la paraffine.

Par l'alcool bouillant, on peut séparer la cire en trois matières bien distinctes : la *cérine*, que l'alcool abandonne par le refroi-

dissement ; la *céroléine*, que l'alcool retient même à froid ; la *myricine*, qui est presque insoluble dans l'alcool.

La *myricine* fond à 72° : elle est un peu soluble dans l'éther, et très-peu dans l'alcool. M. Brodie est parvenu à la saponifier en la chauffant, pendant longtemps, avec une dissolution concentrée de potasse caustique. Il a obtenu d'une part de l'acide palmitique (éthalique) $C^{32}H^{32}O^4$, et d'autre part, un corps neutre, la *mélissine* $C^{60}H^{62}O^2$, auquel il trouve les propriétés fondamentales des alcools.

Comme la composition de la myricine est $C^{92}H^{92}O^4$, on voit que cette substance se comporte, sous l'action des alcalis, comme une matière grasse ordinaire, et qu'elle peut, par conséquent, être considérée comme un éther. En effet :



$$\underbrace{C^{92}H^{92}O^4}_{\text{Myricine.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{60}H^{62}O^2}_{\text{Mélissine.}} + \underbrace{C^{32}H^{32}O^4}_{\text{Acide palmitique.}}$$

La stéarine, la margarine, l'oléine, un éther composé, etc., etc., ne se décomposent pas autrement.

La *cérine* est un acide que M. Brodie appelle acide cérotique, et dont la composition est représentée par la formule $C^{54}H^{54}O^4$. Cet acide fond à 78° : pur, il distille sans s'altérer ; mais, réuni avec les autres principes immédiats de la cire, il se décompose complétement. La cire blanche en contient à peu près 22 centièmes.

La *céroléine* est une substance molle fusible à 29°, soluble dans l'alcool froid, et douée de réaction acide. Il y en a à peine 5 centièmes dans la cire, et elle n'a pas encore été étudiée.

En résumé, la cire des abeilles se compose, en grande partie, d'un corps gras proprement dit, et de deux acides qui pourraient être le résultat de l'oxydation d'autres corps gras.

On a cru pendant longtemps que les abeilles empruntaient la cire aux végétaux, mais il est bien prouvé aujourd'hui que la cire ordinaire est en partie le produit d'une élaboration animale. Des abeilles séquestrées et nourries avec du miel ont fourni à MM. Dumas et Milne-Edwards beaucoup plus de cire que le miel n'en contenait. C'est, du reste, ce que Huber avait constaté depuis longtemps.

985. **Essais pour reconnaître la pureté de la cire.** — La cire est quelquefois falsifiée avec de la fécule, du gypse, du kao-

lin, etc. La présence de ces corps est facile à constater, si l'on dissout la cire dans la benzine ou l'essence de térébenthine ; mais lorsque les substances ajoutées à la cire se rapprochent de la nature de celle-ci, tels que des corps gras, des résines, de la paraffine, etc., etc., la constatation de la fraude est plus difficile.

D'après M. Fehling, on découvre l'acide stéarique en faisant bouillir, pendant 4 à 5 minutes, 1 partie de cire avec 20 parties d'alcool. On laisse refroidir, on filtre et on ajoute un peu d'eau à la liqueur alcoolique filtrée. Si la cire est pure, c'est à peine si le liquide louchit ; si elle renferme de l'acide stéarique, ne fût-ce qu'un centième, il se formera un dépôt floconneux.

La même méthode fera connaître la présence des résines.

Moins facile est la constatation de la présence du suif. Voici comment procède M. Marr.

Il fait bouillir, pendant 2 à 3 minutes, 2 grammes de cire avec 100^{cc} d'une solution étendue de soude. Cette solution doit contenir 0^{gr},4 d'hydrate de soude pure (NaO,HO) ; il sature ensuite la masse avec un acide faible, et il la chauffe : dès qu'elle est refroidie, il la jette sur un filtre qui retient la cire. Celle-ci étant desséchée est soumise au traitement alcoolique indiqué précédemment par M. Fehling.

En soumettant à une saponification préalable la cire qui renferme du suif, c'est comme si l'on y introduisait de l'acide stéarique, puisque tel est l'acide auquel le suif donne naissance en se saponifiant.

On doit à M. Landolt, de Bonn, un procédé pour découvrir et doser la paraffine qu'on aurait, à cause de l'infériorité de son prix, introduite dans la cire. Ce procédé est fondé sur la propriété qu'a la cire des abeilles de se décomposer sous l'action de l'acide sulfurique fumant chaud, en produisant une grande quantité d'écume, et en laissant pour résidu une masse noire gélatineuse, tandis que la paraffine résiste à cette même action, ou du moins, si elle la subit, c'est dans des limites très-restreintes.

Pour essayer donc si une cire contient de la paraffine, on en place dans une capsule de porcelaine un échantillon de la grosseur d'une noix et un excès d'acide sulfurique fumant. Aussitôt après la fusion de la cire, on observe une réaction assez vive, et une formation d'écume d'autant moins abondante que la proportion de la paraffine est plus grande. Lorsque le dégagement des gaz est à peu près cessé, on continue à chauffer pendant quelques minutes encore, puis on laisse refroidir le mélange. La



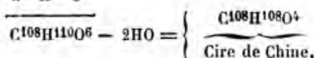
paraffine forme alors, au-dessus de l'acide sulfurique, une couche solide et transparente qu'il est très-facile de séparer. Il convient d'employer l'acide sulfurique fumant en tel excès que le résidu noir reste liquide, car si la quantité est moins forte, la paraffine séparée peut se trouver mêlée avec les produits de la décomposition de la cire. Si cet inconvénient se présentait, il suffirait, pour obtenir la paraffine incolore, de la faire fondre avec d'autre acide sulfurique fumant. Ce procédé permet de découvrir de petites quantités de paraffine, mais il faut dire que la paraffine que l'on isole de cette manière ne représente pas toute la proportion qui existe dans la cire fraudée. Ainsi des mélanges où l'on avait introduit 50 et 75 p. 100 de paraffine n'en ont rendu que 45 à 68 p. 100. C'est que lorsque l'action de l'acide est très-prolongée, la paraffine elle-même n'y échappe pas d'une manière absolue.

986. **Propriétés et nature de la cire de Chine et de la cire du Japon.** — La *cire de Chine*, remarquable par sa grande ressemblance avec le blanc de baleine, est aussi un produit animal. Traitée par la potasse fondue, elle se décompose en acide *cérotique* ($C^{54}H^{54}O^{4}$), et en un corps homologue de l'éthal, de la mélissine, de l'alcool, etc., etc., que M. Brodie appelle *cérotine* ($C^{54}H^{56}O^{2}$).

Si l'on réunit la composition de ce nouvel alcool et celle de l'acide cérotique ; si l'on en retranche les éléments de deux molécules d'eau, ce qui reste représentera précisément la composition de la *cire de Chine*.



Acide cérotique................ = $C^{54}\,H^{54}\,O^{4}$
Cérotine ou alcool cérotique..... = $C^{54}\,H^{56}\,O^{2}$



$$C^{108}H^{110}O^{6} - 2HO = \left\{ \underbrace{C^{108}H^{108}O^{4}}_{\text{Cire de Chine.}} \right.$$

La cire de Chine a donc une constitution semblable à celle de la myricine ; elle se saponifie comme tous les autres corps gras proprement dits.

Entre la composition de la cire de Chine et celle de la cérine (acide cérotique), il n'y a que deux molécules d'oxygène de différence : en oxydant, par la pensée, la première de ces deux substances, on aurait la seconde, c'est-à-dire un des principes immédiats de la cire des abeilles. C'est ce qui nous faisait dire que les principes acides de cette dernière cire pourraient bien dériver de l'oxydation de véritables corps gras.

Il serait encore possible que la *cérine* et l'*acide cérotique* ne fussent qu'une même substance. La cérine, nous le savons, est un corps acide.

De toutes les cires, celle *du Japon* est la seule qui, distillée, donne de l'*acroléine*, ce qui fait croire qu'elle renferme de la glycérine. M. Sthamer prétend qu'elle n'est autre que de la *palmitine*, c'est-à-dire le principe solide de l'*huile de palme*.

FABRICATION DES SAVONS.

Nous terminerons l'examen des corps gras par un coup d'œil rapide sur une de leurs applications les plus anciennes et les plus importantes : *la fabrication des savons*.

987. **Considérations générales sur les savons.** — On sait que les savons ne sont que des sels à acides gras ; et comme les matières d'où proviennent ces acides, et qui servent directement à la saponification, sont des mélanges, il est évident que les savons aussi doivent être des mélanges.

Toutes les bases n'étant pas également aptes à saponifier les corps gras, il en résulte que certains savons peuvent être préparés par voie directe, tandis que d'autres ne peuvent l'être que par double décomposition. Les alcalis, les terres alcalines, et les oxydes de plomb et de zinc peuvent servir à la saponification directe ; en opérant avec une dissolution alcoolique de potasse ou de soude, on a la saponification si prompte, qu'elle peut servir d'expérience de cours. Les oxydes de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, etc., etc., ne peuvent servir qu'à la saponification indirecte. Si l'on mêle deux dissolutions, l'une d'un savon alcalin, l'autre d'un sel renfermant une de ces dernières bases, un double échange aura lieu, et il se formera un savon insoluble à base métallique. On peut donc admettre qu'il y a autant d'espèces de savons que de bases ; mais comme il n'y a que les savons alcalins qui soient solubles, et qui, par cela même, servent aux usages ordinaires de la vie, leur production exclusive est le but unique de l'*industrie des savons*.

La potasse forme en général des savons mous, tandis que les savons qui renferment de la soude sont durs. Les huiles siccatives, toutes choses égales d'ailleurs, donnent des savons moins fermes que les huiles non siccatives. D'un autre côté, les caractères spéciaux de chaque savon se rattachant à ceux de la matière

grasse avec laquelle le savon même a été préparé, on conçoit que chaque matière grasse produise des savons doués de caractères propres.

Ainsi le suif, qui est riche en stéarine, formera avec la soude un savon plus dur que celui qui est formé par l'huile d'olive dans laquelle l'oléine prédomine. D'où il résulte qu'en associant convenablement les différentes matières premières, on peut obtenir des savons qui rappellent une provenance à laquelle ils sont réellement étrangers. C'est ainsi que, malgré la ressemblance des produits, dans le midi de la France on se sert principalement d'huile d'olive, et dans le nord presque toujours de suif; mais comme les savons préparés avec cette dernière substance sont trop durs, on les mitige en y faisant entrer de l'huile de graine. Cette huile, étant siccative, amoindrit la dureté qui est due à l'emploi du suif.

988. **Phases principales de la fabrication des savons.** — Les opérations fondamentales de la fabrication du savon sont : l'*empâtage*, le *relargage*, la *coction*.

Lorsque l'on fait bouillir un mélange d'huile et de dissolution aqueuse de soude, il se forme d'abord une espèce d'émulsion dense, d'aspect homogène, où il n'y a qu'une petite quantité de savon. Voilà l'*empâtage* : dénomination assez bien choisie, parce qu'elle exprime l'état de *mélange intime*, qui précède la saponification complète.

La matière *empâtée* renferme une quantité d'eau trop grande pour que les opérations ultérieures n'en soient pas entravées. On en élimine une bonne partie par un moyen très-curieux, qui consiste à mettre cette espèce de pâte en contact avec de la lessive de soude tenant en dissolution une assez grande quantité de sel marin : après plusieurs heures, la pâte se crevasse, durcit, et le liquide augmente de volume.

Il arrive donc que le sel marin enlève à la pâte une grande partie de son eau. C'est en cela que consiste l'opération du *relargage*.

Nous allons voir que le sel marin joue encore un grand rôle pendant la *coction*.

Pour que la pâte *relargie* puisse être cuite et devenir du savon, il faut non-seulement qu'elle éprouve l'action d'une certaine température, mais aussi qu'elle trouve la quantité d'alcali qui lui est nécessaire pour sa complète saponification. A cet effet, on la suspend dans la lessive alcaline très-salée et bouillante : elle y

trouve une température supérieure à 100° et l'alcali dont elle a besoin, tandis que la présence du sel marin l'empêche de prendre de l'eau. Quoique plongée dans un milieu aqueux, la pâte se saponifie sans s'y délayer. C'est, sans contredit, un des traits les plus piquants de cette industrie.

- Après cet aperçu, nous tâcherons de nous faire une idée sommaire de la marche pratique de la fabrication.

989. **Marche pratique de la fabrication des savons.** — *a. Préparation des lessives caustiques.* La préparation des lessives caustiques se fait dans des cuviers à double fond en bois ou en fonte. Après avoir éteint la chaux et l'avoir amenée à l'état de masse pâteuse, on la mêle avec de la soude ou de la potasse du commerce, on introduit ensuite le tout sur le double fond du cuvier préalablement recouvert d'un lit de paille, puis on y verse de l'eau. Après quelques heures de repos, on fait, au moyen d'un robinet, écouler lentement la liqueur dans une cuve en bois, d'où on la retire à l'aide d'une pompe, pour la remettre sur la chaux. On réitère cette opération jusqu'à ce que l'alcali soit entièrement décarbonaté.

b. Saponification. La *saponification* s'exécute dans des chaudières qui ont la forme d'un tronc de cône renversé, terminé par un fond hémisphérique à sa partie inférieure. Dans la chaudière, au quart remplie de lessive faible, on verse peu à peu l'huile et l'on fait bouillir le mélange : on ajoute successivement de la lessive et de l'huile, mais avec assez de ménagement pour qu'on n'aperçoive jamais de la lessive au fond ou de l'huile à la surface. Quand la totalité de l'huile est entrée dans la chaudière, on ajoute à plusieurs fois de la lessive forte, qui en dernier lieu doit être mélangée de sel marin. A ce moment, le savon vient nager à la surface; on laisse tomber le feu, et on retire la liqueur par un tuyau (*épine*) placé au fond de la chaudière. On ajoute alors de nouvelle lessive caustique et concentrée; on rallume le feu, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la lessive ait acquis une densité de 1,15 à 1,20. Dans quelques cas, cette dernière opération est faite avec de la lessive salée : cela dépend de la qualité de l'empâtage et de la nature du savon.

c. Comment on obtient à volonté le savon blanc ou le savon marbré. Le savon préparé comme nous venons de le dire, est noir[1],

[1] Il doit cette teinte à un savon d'alumine et de fer, qui se colore par l'action qu'exerce sur lui le sulfure de sodium des lessives. On doit se souvenir que les soudes du commerce, provenant des cendres, renferment toujours des sulfures alcalins,

et ne contient plus que 16 p. 100 d'eau. On le traite différemment, selon qu'on le veut *blanc* ou *marbré*. Dans le premier cas, on le délaye à une douce chaleur dans des lessives faibles et on laisse reposer le liquide, pour que les matières colorantes se déposent. Une fois la masse refroidie, on enlève le savon qui surnage, on le coule dans des moules (*mises*) et, après qu'il s'est pris en masse, on le divise en prismes de dimension convenable. Dans le second cas, on ajoute la quantité d'eau qui doit être nécessaire pour que les matières colorantes (savon d'alumine et de fer, sulfure de fer), se séparent en veines bleues et donnent ainsi à la masse l'aspect marbré. Aussitôt que l'eau s'est incorporée, on coule le savon dans les *mises*.

Le *savon marbré* renferme environ 30 p. 100 d'eau, il est plus dur que le *savon blanc*, mais moins pur ; cependant, il est préféré au savon blanc, parce que ce dernier renferme ordinairement presque la moitié de son poids d'eau.

Les savons de suif, d'huile de palme, d'amandes douces, de noix de coco, de sésame, etc., etc., se préparent d'une façon analogue, mais ils n'ont pas tous le même pouvoir détersif. Il résulte d'un travail de M. Graeger sur la puissance des savons dans le blanchissage, que pour remplacer 1,000 kil. de savon de suif il faut.

1,151^k	de savon	d'acide oléique,
1,087^k	—	d'huile de palme,
928^k	—	de coco.

990. **Préparation des savons mous.**—Les *savons mous*, dits *savons noirs* ou *savons verts*, sont fabriqués avec les huiles les moins chères, telles que celles des graines, et ils sont toujours à base de potasse. L'*empâtage* et la *coction* se font, comme pour les savons à base de soude, par l'emploi des lessives de plus en plus fortes, au fur et à mesure que la saponification avance. Lorsque celle-ci est terminée et que le savon est devenu transparent, on l'amène à une consistance convenable au moyen de l'évaporation, puis on le coule dans des tonneaux.

Dans la préparation des *savons mous*, il n'y a donc que deux phases : l'*empâtage* et la *coction*.

991. **Préparation de savons divers.** — *a*. *Savon transparent*. On fait aussi un savon qui se distingue par sa transparence, et qui nous venait autrefois d'Angleterre. Aujourd'hui sa fabri-

cation s'est tellement perfectionnée chez nous, qu'on en exporte tous les ans des quantités considérables. On le prépare en fondant à chaud une partie de savon de suif raclé et bien sec, dans son poids d'alcool. La dissolution refroidie et rendue limpide par le repos est versée dans des moules. Le savon ne devient transparent qu'après trois à quatre semaines.

b. Savon à la neige. Une autre espèce de savon (*savon à la neige*) eut dans le temps une grande vogue. On le prépare en ajoutant à la pâte $\frac{1}{7}$ à $\frac{1}{8}$ de son volume d'eau, et en agitant le mélange jusqu'à ce que la masse ait doublé de volume.

c. Savon de résine. Enfin, on fabrique un savon dans lequel entre de la *résine*. Ce savon, étant très-soluble, est propre à certains usages particuliers, et sa consommation est très-considérable. On le prépare en ajoutant à la pâte de savon de suif 50 à 60 p. 100 de belle résine en menus fragments. Lorsqu'il est bien fabriqué, il possède la couleur de la cire jaune, et les bords de ses pains sont transparents. Il doit se dissoudre facilement dans l'eau et produire beaucoup de mousse.

992. **Programme des leçons suivantes.** — Maintenant que nous avons vu les traits principaux de l'histoire des corps gras, nous ferons un retour à notre point de départ, c'est-à-dire à la graine. Nous avons trouvé dans cet appareil des matières *protéiques*, *amylacées* et *grasses*. Supposons que, sous l'influence de la germination, ces matières aient contribué au développement de la nouvelle plante et que celle-ci élabore, assimile, excrète, en un mot, supposons qu'elle exerce déjà toutes les fonctions de l'être vivant. Par cela seul qu'elle remplira des fonctions multiples, elle produira des principes immédiats multiples. Parmi ces derniers, il y en aura qui seront destinés à entretenir la vie et à augmenter la masse du végétal; d'autres seront des produits de métamorphose destinés à être rejetés; ou bien, s'ils continuent à faire partie de la plante, ils ne participeront pas essentiellement à ses fonctions vitales. Les principes immédiats qui appartiennent à cette dernière catégorie étant nombreux, nous les diviserons en six groupes.

1er groupe. Les *gommes*.
2e — Les *essences*.
3e — Les *résines*.
4e groupe. Les *matières colorantes*.
5e — Les *acides*.
6e — Les *alcaloïdes*.

Quant aux principes immédiats qui constituent la majeure partie de la plante, ou qui contribuent à son développement, ils

se réduisent, selon nous, à deux : la *pectine* et la *cellulose* ou *ses congénères*. La marche que nous allons suivre nous a semblé tracée par la nature. Examinons d'abord ce qui est essentiel à la plante, nous verrons ensuite ce qui lui est accessoire.

RÉSUMÉ.

973. On saponifie, au moyen de la chaux, le suif qu'on destine à la fabrication de la bougie stéarique.

974. La décomposition du savon calcaire a lieu au moyen de l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de chaux, et les acides gras du savon deviennent libres. Ceux-ci, soumis à la presse hydraulique, se séparent en acide oléique qui, étant liquide, s'écoule, et en acide stéarique associé à un peu d'acide margarique.

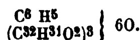
975. Le coulage des bougies s'opère dans un moule à doubles parois chauffé par la vapeur et renfermant 24 à 30 moules isolés et pouvant donner par conséquent 2 douzaines ou 2 douzaines et demie de bougies par chaque coulage.

976. On fabrique aussi une bougie stéarique de qualité inférieure, mais meilleure que la chandelle ordinaire, en utilisant toute sorte de graisses, même fétides, qu'on saponifie par l'acide sulfurique, et dont les acides devenus libres sont distillés au milieu de vapeur surchauffée et à faible tension.

976 *bis*. On explique la saponification des suifs effectuée à l'aide d'une proportion de chaux moindre que la théorie n'indique, en admettant que, sous la double action de l'eau et de la chaleur, les premières portions de savon calcaire se dédoublent en savon acide et en savon basique ; celui-ci, en vertu de sa basicité, se neutralise en saponifiant une nouvelle quantité de matière grasse, et puis il se dédouble, et ainsi de suite.

976 *ter*. On peut saponifier les corps gras à l'aide des carbonates alcalins ou terreux anhydres, en opérant à 260°, mais la glycérine est détruite.

977. L'*huile de palme* a la consistance de l'axonge, est jaune-rougeâtre, fond entre 27 et 30° et contient une grande quantité de *tripalmitine*.



$$\left.\begin{matrix} C^6\,H^5 \\ (C^{32}H^{31}O^2)^3 \end{matrix}\right\} 6O.$$

Cette huile est extraite des graines de l'*elaïs guineensis*, dans lesquelles on trouve un ferment qui dédouble facilement les corps gras en glycérine et en acides.

978. Le *beurre ordinaire* est un des corps gras les plus complexes, et il paraît en être formé de neuf, dont plusieurs, en se saponifiant, mettent en liberté des acides fétides, ce qui explique la mauvaise odeur du beurre rance. Le beurre fond vers 35°.

979. Le *beurre de coco* est presque aussi complexe que le beurre de la

vache. Il fond entre 15 et 20°, et produit, par la saponification, six acides différents.

980. Le *beurre de muscade* fond à 31°, et il est formé presque entièrement de myristine.

Le *beurre de cacao* fond à 30°, et il se fige à 23° ; il est composé presque entièrement de stéarine et d'oléine.

981. On trouve le *blanc de baleine* à l'état liquide dans les cavités de la tête du cachalot. Une fois l'animal mort, le blanc de baleine se fige. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool, et alors il porte le nom de *cétine* ($C^{64}H^{64}O^4$). Ce corps se saponifie difficilement et met en liberté, selon les uns, de l'acide éthalique, selon les autres, quatre acides, qui sont les acides *palmitique*, *stéarique*, *myristique*, *lauro-stéarique*; dans tous les cas, il rend libre de l'*éthal*.

982. L'*éthal*, qui joue dans la cétine le même rôle que la glycérine dans les corps gras ordinaires, a pour formule $C^{32}H^{34}O^2$, et a toutes les propriétés fondamentales de l'alcool, dont il est un homologue. L'éthal fondu dans un tube se fige à 48° ; fondu sur l'eau, il se solidifie à 51°.

983. Le blanc de baleine est employé principalement à la confection des bougies de luxe.

984. La *cire commune* forme les alvéoles où se trouve le miel ; elle est blanche parce qu'elle a été décolorée par l'air et la rosée ; elle fond vers 66°, et elle est formée de *cérine*, de *céroléine* et de *myricine*.

La myricine fond à 72°, se saponifie difficilement en produisant de l'*acide palmitique* ($C^{32}H^{32}O^4$) et une espèce d'alcool appelé *mélissine* ($C^{60}H^{62}O^2$).

La *cérine* ($C^{54}H^{54}O^4$) est un acide qui fond à 78°.

La *céroléine* fond à 29°, et sa nature n'est pas encore connue.

985. La cire est souvent falsifiée avec de l'acide stéarique. On le reconnaît en dissolvant la cire dans l'alcool et en filtrant après refroidissement ; si la liqueur filtrée louchit fortement par l'addition de l'eau, la présence de l'acide stéarique dans la cire est prouvée. On reconnaît si la cire est fraudée avec de la *paraffine* en en chauffant avec un excès d'acide sulfurique fumant qui décompose la cire et laisse intacte la *paraffine*.

986. La *cire de Chine* est élaborée par des insectes comme la cire ordinaire. Par la saponification elle se dédouble en *acide cérotique* ($C^{54}H^{54}O^2$) homologue de l'acide acétique, et en *cérotine* ($C^{54}H^{56}O^4$), homologue de l'alcool.

La *cire de Japon* paraît n'être autre chose que de la palmitine.

987. Les savons n'étant que des sels à acides gras, il doit y avoir autant de savons que de bases. Celles des bases qui, par leur insolubilité, ne peuvent pas servir à la saponification directe, peuvent néanmoins entrer dans les savons par double décomposition. Les savons à base de potasse sont généralement mous; ceux à base de soude sont durs.

988. Les opérations fondamentales de la fabrication des savons sont l'*empâtage*, le *relargage* et la *coction*. L'empâtage est l'état émulsif des matières saponifiables ; le relargage est l'opération par laquelle on soutire à la masse émulsionnée une grande partie de son eau ; la coction est l'opération qui détermine définitivement la formation du savon.

989. Le savon marbré est du savon dont les matières étrangères sont

répandues inégalement dans toute la masse. Le savon blanc, au contraire, est dépourvu de toute matière étrangère, mais, en revanche, il renferme plus d'eau que le savon marbré.

990 à 992. Les *savons mous* sont tous à base de potasse, et leur préparation implique seulement l'*empâtage* et la *coction*. Les *savons transparents* ne sont que des dissolutions alcooliques concentrées de savon bien sec faites à chaud et que le temps durcit. Le *savon à la neige* est du savon ordinaire, qui, étant à l'état de pâte, a été battu avec de l'eau jusqu'à en doubler le volume. Le *savon de résine* est du savon de suif auquel on a ajouté de la résine.

LXIVe LEÇON

PRINCIPE PECTIQUE. — CELLULOSE. — LIGNEUX.

993. **Considérations sur le principe pectique.** — Partout où un organe doit se former, on trouve réunis deux principes : le principe *protéique* et le principe *pectique*. L'un et l'autre peut être considéré comme la substance dont la nature fait les tissus végétaux. A mesure que ceux-ci s'incrustent de matières inorganiques, ils durcissent et ils se transforment en *ligneux*.

La facilité avec laquelle le principe pectique se métamorphose, permet d'obtenir plusieurs substances pectiques qui, tout en ayant une origine commune, portent néanmoins des noms diffé-

rents. Plusieurs d'entre elles sont artificielles, d'autres sont le résultat de phénomènes qui s'accomplissent dans l'organisme. Les voici toutes réunies dans le tableau suivant :

SÉRIE PECTIQUE.

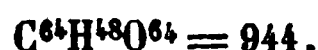
Pectose			
Pectine.....................	$C^{64}H^{48}O^{64}$		
Parapectine..................	$C^{64}H^{48}O^{64}$		
Métapectine..................	$C^{64}H^{48}O^{64}$		
Acide pectosique.............	$C^{32}H^{23}O^{31}$	ou	$C^{32}H^{21}O^{29},2HO$
— pectique................	$C^{32}H^{22}O^{30}$	ou	$C^{32}H^{20}O^{28},2HO$
— parapectique...........	$C^{24}H^{17}O^{23}$	ou	$C^{24}H^{15}O^{21},2HO$
— métapectique..........	$C^{8}H^{7}O^{9}$	ou	$C^{8}H^{5}O^{7},2HO$

Pour saisir facilement la filiation des différents termes de la série pectique, supposons la pulpe d'un fruit vert, exprimée et lavée avec soin pour qu'elle soit privée de tous les acides solubles. Le marc bouilli avec de l'eau n'abandonnera à ce liquide rien d'appréciable ; mais si l'on ajoute à l'eau une faible quantité d'un acide, ou bien encore un peu du jus exprimé, alors on trouvera, d'une part, que l'eau s'enrichit d'une matière appelée *pectine*, et que, d'autre part, le marc ne se composera plus que de matière ligneuse.

Il existe donc dans les fruits verts une substance insoluble qui est associée à la partie ligneuse et que nous pouvons rendre soluble sous l'influence de l'action simultanée des acides et de la chaleur. Cette substance insoluble s'appelle *pectose*.

Comme on trouve de la *pectine* dans les fruits mûrs, il est évident qu'elle se forme par suite de l'action que les acides propres aux fruits exercent sur la *pectose*.

PECTINE.



$$C^{64}H^{48}O^{64} = 944.$$

994. **Préparation et propriétés de la pectine : sa transformation en parapectine et en métapectine.** — Pour préparer la pectine, on exprime à froid la pulpe de poires très-mûres, on en filtre les jus dont on sépare la chaux et l'albumine au moyen de l'acide oxalique et du tannin. La liqueur étant ensuite traitée par l'alcool, la pectine se dépose sous forme de longs filaments gélatineux. Pour la purifier, il faut la redissou-

dre dans l'eau froide, la traiter de nouveau par l'alcool, et répeter la même opération autant de fois qu'il sera nécessaire pour qu'elle ne contienne plus la moindre trace de glucose ou d'acides organiques.

La pectine est une substance blanche, soluble dans l'eau, incristallisable; l'alcool la précipite sous forme de gelée ou de longs filaments, suivant que sa dissolution aqueuse est étendue ou concentrée. Elle est absolument neutre aux réactifs colorés; elle n'est point précipitée par l'acétate neutre de plomb, mais seulement par le sous-acétate.

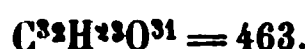
Par suite d'une longue ébullition, la pectine devient précipitable par l'acétate de plomb neutre : on l'appelle alors *parapectine*. Par l'action simultanée de la chaleur et des acides étendus, elle acquiert la propriété de rougir légèrement la teinture de tournesol et de précipiter par le chlorure de barium. Elle porte alors le nom de *métapectine*. Enfin, les dissolutions alcalines étendues et la *pectase* transforment la pectine en acide *pectosique*.

995. **Analogie entre la pectase et la diastase.** — Partout où il y a de la *pectose* on trouve des acides et de la *pectase*, dont le mode d'action rappelle la diastase. De même que celle-ci transforme, par une action de présence, l'amidon en dextrine, de même la pectase, par son contact, fait passer la *pectine* à l'état d'*acide pectosique*.

Les vues de la nature sont manifestes. Les acides agissent pour déterminer la formation de la pectine; la pectase, pour transformer la pectine en acide pectosique ou gelée végétale.

Qui ne sait pas que le jus de fruits mûrs ou de certaines racines, comme les carottes, abandonné à lui-même, devient gélatineux? Dans ses parties végétales se trouvent à la fois de la pectine et de la pectase; chacune de ces substances est renfermée dans des réceptacles spéciaux qui, se déchirant par l'expression du jus, laissent échapper leur contenu : dès lors, les deux substances se trouvant en contact l'une avec l'autre, leur action réciproque commence, et la métamorphose s'accomplit. On désigne à tort, croyons-nous, ce phénomène sous le nom de fermentation *pectique* ou *pectosique* qui est de la même nature que la fermentation dextrinique et diastasique, l'une et l'autre devant toutefois être distinctes des fermentations alcooliques, lactiques, etc., etc., qui sont déterminées par des ferments organisés et vivants.

ACIDE PECTOSIQUE.

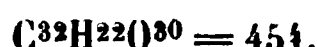


$C^{32}H^{23}O^{31} = 463$.

996. Propriétés et préparation de l'acide pectosique. — L'acide *pectosique* est gélatineux, presque insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau bouillante. La dissolution faite à chaud se prend en gelée par le refroidissement. Cet acide étant *biatomique*, sa formule doit être $(HO)^2,C^{32}H^{20}O^{28}$ + aq. Les *pectosates* sont gélatineux et incristallisables.

On obtient cet acide en introduisant la pectase dans une solution de pectine qui, par cela même, deviendra gélatineuse. Cet acide se produit, en outre, par l'action des solutions alcalines étendues et froides sur la pectine ; il se forme, dans ce cas, des pectosates qui donnent de l'acide pectosique, quand on les traite par les acides.

ACIDE PECTIQUE.



$C^{32}H^{22}O^{30} = 454$.

997. Propriétés et préparation de l'acide pectique. Acides parapectique et métapectique. — Lorsque l'action des alcalis ou de la pectase sur la pectine se prolonge au delà de certaines limites, l'acide pectosique, qui s'est formé d'abord, passe à l'état d'acide pectique. Cet acide diffère de celui dont il dérive parce qu'il renferme un équivalent d'eau de moins et parce qu'il est presque insoluble dans l'eau bouillante. Du reste, lui aussi est biatomique et possède l'aspect gélatineux. On peut dire que les corps qu'on appelle *gelées végétales* se composent principalement de ces deux acides.

On prépare ordinairement l'acide *pectique* en faisant bouillir la pulpe des carottes ou des navets avec une faible dissolution de carbonate de soude ; la liqueur filtrée, étant mêlée avec une dissolution de chlorure de calcium, donne lieu à un dépôt gélatineux de *pectate de chaux* insoluble : ce sel, bien lavé, puis décomposé par un peu d'acide hydrochlorique, laisse libre l'*acide pectique*.

Soumis à l'action prolongée de l'eau bouillante, l'acide pectique devient soluble, parce qu'il passe à l'état d'acide *parapec-*

tique $C^{24}H^{17}O^{23}$ ou $C^{24}H^{15}O^{21},2HO$. Les *pectates* subissent la même transformation et deviennent des *parapectates*.

L'*acide parapectique* est incristallisable ; il a une réaction franchement acide, et il ne forme des sels solubles qu'avec des alcalis.

Enfin, toutes les matières *pectiques*, dont nous venons de parler, peuvent se transformer en acide métapectique, $C^8H^7O^9$ ou $C^8H^5O^7,2HO$, qui est le dernier terme de la série. En effet, une dissolution de pectine, abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, ou soumise à l'action de l'acide chlorhydrique pendant quelques minutes, perd toutes ses propriétés et acquiert celles de l'acide *métapectique* ; elle subit la même métamorphose lorsqu'elle est mise en contact avec un excès de potasse ou de soude.

Il est probable qu'avant de devenir acide métapectique, la pectine passe par tous les autres termes intermédiaires, car ceux-ci, exposés à leur tour à l'action de l'eau, de la chaleur, des acides ou des alcalis, se transforment en acide *métapectique*.

Ce dernier acide est incristallisable : les métapectates sont tous solubles.

L'acide métapectique peut être préparé avec une grande facilité, si l'on soumet à l'action de la chaux la pulpe de certains fruits ou racines (la betterave, par exemple) débarrassés par des lavages de toutes leurs parties solubles. Il se forme une grande quantité de métapectate de chaux soluble qui, décomposé par l'acide oxalique, met en liberté l'acide métapectique. Comme, de toutes les membranes utriculaires, celles seulement qui renferment de la pectose produisent de l'acide métapectique, il paraît que ce composé peut dériver directement de la pectose. (FRÉMY.)

S'il en est ainsi, on conçoit comment cet acide doit être très-répandu dans la nature végétale. En effet, M. Frémy en a constaté la présenee, à l'état de sel, dans le suc de presque tous les végétaux.

998. **Pourquoi certaines réactions des substances pectiques peuvent occasionner des méprises.** — La facile transformation des substances pectiques et quelques-unes de leurs réactions pourraient occasionner des méprises. Ainsi l'acide pectique, traité par l'acide azotique, donne de l'*acide mucique* ; ce qui le confondrait avec la gomme ou le sucre de lait. Les acides parapectique et métapectique décomposent le tar-

trate de potasse et de cuivre (réactif de Frommherz) à la manière du glucose ; mais, en revanche, ils n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

Si l'on ne se tenait pas sur ses gardes, il pourrait donc arriver que, dans certains cas, on confondît les matières pectiques avec les gommes et les sucres.

999. **Théorie chimique de la maturation des fruits et de la formation des gelées végétales.** — Ce qui précède facilite l'intelligence de certains phénomènes qui accompagnent la maturation des fruits et la formation des gelées végétales.

Un fruit vert contient de la *pectose* et des acides : à mesure que la maturation avance, le fruit perd peu à peu sa dureté, les cellules se distendent, prennent une demi-transparence et ne contiennent plus que de la *pectine*, c'est-à-dire le produit de l'action des acides végétaux sur la *pectose*.

On sait que le suc de certains fruits se transforme spontanément en gelée : dès qu'il a subi ce changement, il ne contient plus de *pectine*, mais bien des acides *pectosique* et *pectique*. Cela est dû à l'action que la *pectase* exerce sur la *pectine*. En effet, un suc qui est propre à se convertir en gelée ne subit plus cette transformation dès qu'on le chauffe brusquement. C'est que la chaleur trop vive coagule la pectase et la rend inactive ; dès lors, la gelée ne peut plus se produire, car les acides pectique et pectosique ne peuvent plus se former. D'un autre côté, sans chauffer brusquement ce même suc, si on le fait bouillir pendant longtemps, il ne donne pas non plus de gelée, car tous ses principes pectiques, ayant subi l'action prolongée de la chaleur, sont passés à l'état d'acides parapectique et métapectique.

La plus grande partie de ces faits ont été découverts et examinés par M. Frémy (voir les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, p. 5).

CELLULOSE.

$$C^{12}H^{10}O^{10} = 162$$

1000. **Nature de la cellulose.** — On admet depuis longtemps que la trame du tissu solide de tous les végétaux, une fois débarrassée de ce qui lui est étranger, constitue une seule et unique espèce dénommée *cellulose*, c'est-à-dire un assemblage d'un grand nombre de cellules tantôt sphéroïdales, tantôt cylin-

droïdes ; les premières forment le *tissu cellulaire*, les secondes le *tissu vasculaire*. Ainsi, entre le coton et le bois, on ne trouve d'autre différence, sinon que le premier est de la cellulose presque pure, et que le second est de la cellulose incrustée de plusieurs substances qui en masquent la véritable nature. Mais, par suite des travaux de M. Frémy, et grâce à la découverte d'un dissolvant de la véritable cellulose, il paraîtrait que la plus grande partie des tissus des plantes constituent des espèces distinctes de la cellulose et n'ayant de commun avec elle que la composition chimique.

En effet, si des cellules ne contenant pas d'amidon, telles que des tranches très-minces de fruits ou de racines, sont abandonnées pendant quelques heures à l'action du nouveau dissolvant, on voit la membrane externe disparaître dans la liqueur, tandis que la membrane interne reste indissoute. Voilà donc un premier fait qui prouve que la cellule n'est pas toujours une membrane unique plus ou moins incrustée, mais que quelquefois elle est formée par une réunion de plusieurs membranes de nature différente.

De plus, si l'on répète l'expérience avec la moelle de certains arbres et le tissu fongueux des champignons, substances considérées jusqu'à présent comme de la cellulose presque pure, on observe que le nouveau dissolvant n'a pas de prise sur eux. Enfin, tandis que le tissu utriculaire des fruits et les fibres corticales de tous les végétaux se dissolvent dans le nouveau réactif, les fibres ligneuses lui résistent et restent indissoutes autant que le tissu médullaire et celui des champignons.

D'après M. Frémy, la différence de cohésion ne peut pas expliquer la différence d'action du nouveau réactif, car celui-ci dissout avec la plus grande facilité l'*ivoire végétal*, c'est-à-dire l'*albumen du phytéléphas*, qui est un des corps les plus durs du règne végétal.

En considérant donc comme de la véritable cellulose les cellules solubles, M. Frémy propose d'autres noms pour les tissus cellulaires, qui, d'abord insolubles, ne le deviennent en général qu'après avoir subi l'action de quelques agents chimiques puissants, ainsi que nous le verrons en étudiant le bois.

Suivant les expériences de M. Frémy, la vraie cellulose n'est pas aussi répandue dans l'économie végétale qu'on l'admet généralement, et, à quelques rares exceptions près (le coton, le

phytéléphas), elle est toujours accompagnée de substances étrangères à sa nature.

Avant d'étudier la cellulose, il importe de connaître son dissolvant.

1001. **Préparation du dissolvant de la cellulose, dit réactif cupro-ammonique de Schweitzer.** — *a. Par la méthode de M. Schweitzer.* On sature de l'ammoniaque, ayant une densité de 0,915, avec du carbonate de cuivre précipité du sulfate de cuivre par le carbonate de soude.

b. Par la méthode de M. Péligot. On remplit de tournure de cuivre une allonge soutenue verticalement par un support (*fig.* 161), et on y fait passer plusieurs fois de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte bleu foncé. Selon M. Schweitzer, en additionnant l'ammoniaque d'une petite quantité de chlorhydrate, et en employant du cuivre précipité par le fer au lieu de tournure, on obtient un réactif dont l'action dissolvante est très-prompte.

M. Péligot pense que le procédé le plus sûr pour se procurer un dissolvant de la cellulose, qui n'offrirait aucun inconvénient, serait de dissoudre dans l'ammoniaque le bioxyde de cuivre hydraté $CuO + aq$ que l'on prépare en traitant par un alcali un sel de cuivre dissous dans beaucoup d'eau et préalablement additionné d'un léger excès d'ammoniaque. Le réactif de Schweitzer obtenu de la sorte, ne contenant pas d'azotites, peut être neutralisé par les acides sans crainte que l'acide azoteux attaque la matière organique que la neutralisation rend libre.

1002. **Préparation et propriétés de la cellulose.** — Le coton, le périsperme du phytéléphas, les fibres corticales, les fibres textiles, et par conséquent le vieux linge et le papier, sont de la cellulose qui, pour être pure, doit être soumise au traitement suivant :

On soumet ces matières, mais spécialement le coton, à des lavages successifs, avec une dissolution chaude de potasse ou de soude caustiques ; ensuite, on les lave à froid et alternativement avec de l'acide chlorhydrique étendu et avec de l'ammoniaque ; enfin, on les traite par de l'alcool et de l'éther.

La cellulose est blanche, diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences et les huiles ; elle est soluble dans le réactif de Schweitzer, d'où elle est précipitée par l'acide chlorhydrique, par les dissolutions des sels alcalins, de sel marin, de

miel, de gomme, de dextrine, et par l'alcool, mais point par l'éther et le chloroforme. (SCHLOSSBERGER.) En quittant son dissolvant, elle prend l'aspect d'une masse gélatineuse, qui, lavée jusqu'à disparition de toute trace de cuivre et desséchée, devient violette par la teinture d'iode, et passe au bleu si l'on y ajoute une goutte d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc.

La cellulose, précipitée par un acide faible de sa dissolution cupro-ammoniacale, est soluble dans l'acide chlorhydrique à un degré de concentration auquel le papier, la charpie, le coton, etc., etc., refusent de se dissoudre. La cellulose dissoute passe à l'état de glucose au bout de deux à trois jours.

En traitant la cellulose par la potasse caustique en fusion, à une température comprise entre 150° et 170°, et en dissolvant le produit dans l'eau, on en sépare par les acides une substance qui a toutes les propriétés de la cellulose, mais qui se dissout, soit à chaud, soit à froid, dans les alcalis. (PELOUZE.)

L'eau acidulée par les acides chlorhydrique ou sulfurique agit sur la cellulose par une ébullition prolongée et la transforme en glucose.

M. Payen a montré que, lorsqu'on touche successivement de la cellulose avec de la teinture d'iode et de l'acide sulfurique, il se manifeste une coloration bleue. Il a expliqué le fait, en disant que l'acide sulfurique désagrége la cellulose, et que cette substance, une fois désagrégée, acquiert les propriétés du principe amylacé. Cependant si, après avoir touché la cellulose avec de l'acide sulfurique, on la lave à grande eau, la teinture d'iode ne la fait plus bleuir. On voit donc que la *désagrégation du tissu* n'est pas la cause unique du phénomène. Quoi qu'il en soit, la réaction observée par M. Payen est une donnée précieuse pour l'étude microscopique des végétaux, puisqu'elle peut servir à empêcher qu'on ne confonde le tissu cellulaire avec certaines membranes azotées, qui, en pareilles circonstances, ne font que jaunir.

L'acide azotique concentré forme avec la cellulose un produit insoluble dans l'eau et explosible, qui rappelle la *xyloïdine* obtenue avec l'amidon. La cellulose, lorsqu'elle est plongée dans de l'eau saturée de chlore ou d'hypochlorite de chaux, subit une véritable combustion; ses éléments se transforment en eau et en acide carbonique; ce qui prouve combien il est important de prendre des précautions dans le blanchiment par le chlore.

On a cru pendant longtemps que les tissus de cellulose

étaient exclusivement propres à l'économie végétale, mais MM. Schmidt, Lowig et Kœlliker ont trouvé que l'enveloppe des Tuniciers est formée de fibres très-souples, dont la composition, la texture et les propriétés sont les mêmes que celles de la cellulose. On sait, d'ailleurs, que les parties qui composent les muscles lisses ou rayés d'un grand nombre d'animaux invertébrés, présentent la composition et les propriétés de la cellulose.

M. Péligot en a tiré de la peau des vers à soie, et M. Virchow a trouvé que les corpuscules découverts par M. Purkinje dans le cerveau de l'homme, et spécialement dans les couches superficielles des parois des ventricules cérébraux et dans la moelle épinière, se comportent vis-à-vis de la teinture d'iode et de l'acide sulfurique comme la cellulose. Enfin, le même observateur a constaté la formation spontanée d'une substance comparable à la cellulose, dans l'économie animale, sous des influences pathologiques.

1003. **Moyen de reconnaître, dans les tissus, le mélange de cellulose (lin, chanvre, coton) et de substances de nature animale (soie, laine).** — Une dissolution alcaline peut servir à reconnaître si, dans un tissu donné, se trouvent mêlés des fils de nature animale avec des fils de nature végétale. Ainsi, par exemple, pour reconnaître les proportions des fils de lin, de chanvre ou de coton intercalés dans la chaîne ou dans la trame d'un tissu de laine ou de soie, on comptera, en s'aidant d'une loupe, le nombre des fils de chaîne et de trame qui se trouvent dans un carré de 5 millimètres; ensuite on fera bouillir ce carré dans une solution contenant 10 p. 1000 de soude ou de potasse caustiques. Si le tissu est en laine ou en soie, sa dissolution sera complète; si une partie des fils de la trame ou de la chaîne est en lin, chanvre ou coton, ces fils résisteront seuls : il suffira de les compter encore pour en apprécier le nombre.

Suivant M. Maumené, le bichlorure d'étain donne un moyen sûr de reconnaître, dans les tissus blancs ou peu colorés, le mélange de coton ou de lin avec la laine ou la soie; les premiers fils, sous l'influence du bichlorure et de la chaleur, deviennent entièrement noirs, tandis que les autres conservent leur couleur.

Le sulfate de nickel ammoniacal ou la dissolution saturée d'oxyde de nickel dans l'ammoniaque, ne dissolvant que la soie

et non point la cellulose, peuvent servir à découvrir leur mélange dans les tissus. (SCHLOSSBERGER.)

1004. **Comment on peut constater, dans les tissus, la présence de celluloses de différentes origines (coton, lin, chanvre, etc., etc.).** — D'après M. Böttger, on reconnaît si dans un tissu il y a tout à la fois des fils de coton et des fils de chanvre ou de lin, en faisant bouillir pendant deux minutes 8 millimètres carrés de ce tissu dans une dissolution de parties égales de potasse et d'eau : si, après l'avoir pressé dans des feuilles de papier buvard, on trouve que tous les fils sont devenus jaunes, c'est une preuve qu'il n'est formé que de chanvre ou de lin; si l'on y remarque des fils blancs, c'est une preuve qu'il y a du coton.

M. Vincent est parvenu à distinguer les filasses, fils et tissus de chanvre et de lin, des produits analogues provenant du *phormium tenax*. Il plonge, pendant un instant, dans de l'acide azotique à 36° contenant de l'acide hypoazotique, les fils ou les tissus bien blanchis. Une coloration rouge se manifeste aussitôt sur les fils du *phormium*, tandis qu'une coloration insensible ou très-légère a lieu sur les fils de lin et de chanvre. Cette réaction indique, il est vrai, la présence du *phormium tenax*, mais elle n'est pas exclusive; car les fibres ligneuses et corticales de plusieurs espèces de *cocotiers*, de *pandanus*, de *cordyline*, d'*agave*, de *cissus*, etc., la *mauritia flexuosa*, le *phellandrium aquaticum*, le *raphanus sativus*, l'*abaca de Manille*, deux *pastras* du Brésil, etc., se comportent à peu près comme le *phormium tenax*.

(PAYEN.)

Le même observateur propose aussi, pour découvrir le phormium, le procédé suivant, qui est spécialement applicable aux toiles pour la marine. On plonge le tissu dans une solution saturée de chlore; après une minute d'immersion, on le retire pour le placer sur une plaque de porcelaine, et pour l'arroser avec un léger excès d'ammoniaque. Les fils de *phormium* se colorent en rouge vif, deviennent sombres et brunissent en une minute. Les chanvres de France rouis à l'eau coulante et ceux d'Italie acquièrent une teinte orangée qui se fonce en une minute sans atteindre la nuance ni l'intensité de couleur du *phormium*. Les chanvres de France rouis dans l'eau stagnante prennent des teintes plus foncées que les précédents. Les fils de lin se colorent moins que ceux de chanvre.

1005. **Comment on peut constater, dans les tissus, les**

mélanges de laine et de soie. — On distingue les fils de soie des fils de laine au moyen du plombate de soude dissous[1]. Les fils de laine qui contiennent du soufre noircissent lorsqu'on les fait digérer dans le réactif indiqué, tandis que les fils de soie conservent leur couleur.

Le réactif de Schweitzer dissout la soie et la laine, mais cette dernière seulement à chaud. (SCHLOSSBERGER.)

Le chlorure de zinc concentré, marquant 60° et rendu absolument neutre par son ébullition avec un excès d'oxyde de zinc, ayant la propriété de dissoudre à froid, mais encore mieux à chaud, la soie et la fibrine, peut servir à découvrir dans les étoffes de soie la présence de la laine ou des fibres végétales. En effet, on dissout d'abord la soie dans le chlorure de zinc, ensuite on dissout la laine par la soude : la fibre végétale a son dissolvant. (PERSOZ fils.)

M. Stefanelli a décrit en détail un procédé pour reconnaître la présence de la laine ou du coton dans les tissus de soie, que nous reproduirons ici comme ayant le mérite d'être expéditif.

On introduit dans un petit verre à expériences 2 centimètres carrés du tissu, et on verse dessus 10 à 12cc du réactif de Schweitzer préparé en dissolvant de l'oxyde hydraté de cuivre dans l'ammoniaque. On agite avec une baguette. Si l'étoffe se compose de soie pure, la dissolution s'opère en 4 à 5 minutes, à moins que l'échantillon ne soit teint en noir, parce que, dans ce cas, il faut employer 18 à 20cc de liquide, et prolonger de 10 à 12 minutes l'agitation ; au surplus, quand l'étoffe est noire, il y a toujours un résidu rougeâtre, qui ne peut être confondu ni avec la laine ni avec le coton, puisqu'il est soluble dans l'acide chlorhydrique même très-étendu d'eau.

Après avoir fait agir la solution cuprique sur le tissu, si l'on observe un précipité, on décante le liquide dans un autre verre, et l'on verse de l'acide hydrochlorique ordinaire sur le précipité, jusqu'à ce que la nuance bleue ait disparu. Dans le cas où l'étoffe contiendrait du coton, il se forme aussitôt de petits flocons très-légers, blancs, ou peu colorés, uniquement composés de cellulose modifiée mêlée à la substance qui la colorait.

Si le tissu eût été un mélange de soie et de laine, on n'aurait

[1] On prépare le plombate de soude en faisant bouillir du massicot avec une dissolution de soude caustique. Après quelques minutes d'ébullition, on bouche le matras, on laisse reposer, puis on décante.

vu se former, au moins pendant un certain temps après l'addition de l'acide, aucune quantité sensible de précipité.

Le même procédé permet de découvrir dans les étoffes de soie la présence simultanée de laine et de coton. En effet, en ajoutant une plus grande quantité du réactif et en prolongeant un peu l'opération, on dissoudrait entièrement le coton, que l'on pourrait ensuite précipiter de nouveau par l'acide; la laine formerait un dernier résidu.

Cette même méthode peut également servir à reconnaître si les tissus de laine sont falsifiés avec du coton, et dans ce cas elle s'appuie encore sur la différence des effets produits par l'ammoniure de cuivre agité avec la laine ou avec le coton, et sur l'emploi de l'acide pour précipiter la dissolution dans l'ammoniure.

Cette méthode présente les avantages suivants :

1° Elle permet d'opérer directement sur les tissus teints ou non teints.

2° Elle fait connaître, dans les étoffes de soie, la présence du coton et de la laine, ou d'une seule de ces matières, et celle du coton dans les étoffes qui ne doivent contenir que de la laine pure.

3° Le temps de l'expérience est très-court.

Enfin, l'acide azotique du commerce dissout rapidement la soie à froid, et non la laine. (Barreswil.)

Une des applications les plus importantes de la cellulose est la *fabrication du papier et du coton-poudre.*

Nous allons en dire quelques mots.

FABRICATION DU PAPIER

Les chiffons ou les substances filamenteuses végétales, mises hors d'usage, sont les matières premières avec lesquelles on fabrique le papier. Tant que les tissus conservent quelque chose de l'arrangement que leur a donné la filature, ils ne peuvent pas servir, car les fibrilles du papier doivent être dirigées en tous sens et enchevêtrées. En outre, il faut que le papier soit imperméable, pour qu'il puisse recevoir l'écriture, autrement l'encre serait absorbée et les caractères illisibles.

Les deux principales phases de cette fabrication sont la *pré-*

paration de la matière première, et la *conversion de celle-ci en papier*.

1006. **Préparation de la matière première.** — Les chiffons, convenablement triés, sont soumis successivement au *lessivage* et à l'*effilochage*. On humecte d'abord les chiffons à l'eau tiède, on les met en tas, puis on les place dans un cuvier à double fond percé de trous (*fig.* 238).

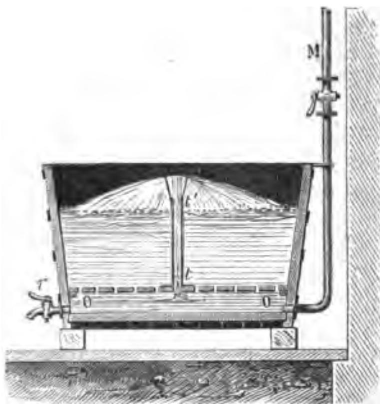


Fig. 238. — Appareil à lessive.

Ce cuvier ou *appareil à lessive* fonctionne par circulation continue ou intermittente. La vapeur qui arrive par M chauffe la lessive qui est entre les deux fonds O, et la pousse dans le tube vertical *tt'*, d'où elle déborde sur les chiffons et les traverse pour retourner en O. Comme la vapeur arrive par intermittence, le lessivage des chiffons est intermittent à son tour.

Lorsque le lessivage (qui dure 4 à 6 heures) est terminé, on soutire la liqueur alcaline par le robinet *r*, on la remplace par de l'eau, puis on opère le rinçage de la même manière.

Les chiffons lessivés et rincés sont soumis à l'*effilochage*. L'objet de cette opération est de diviser les chiffons de manière à les réduire en fibrilles comme de la charpie, en les brisant le moins possible. On parvient à ce résultat au moyen d'un cylindre armé de lames qui agissent sur les chiffons immergés dans l'eau et les réduisent en pâte. La réussite de l'opération dépend de la limpidité de l'eau, du temps que l'on consacre au lavage

et à la trituration, de l'état des lames tranchantes et des soins de l'ouvrier. Lorsque l'eau est trouble, on n'obtient qu'une pâte terne, difficile à blanchir, à colorer et à encoller. Les tranchants en acier conviennent aux chiffons durs ; les tranchants doux et usés, aux chiffons tendres.

Le cylindre armé de lames *pulvérise* le chiffon ; c'est ce qui fait qu'on ne fabrique plus de bon papier, quel que soit son prix ; le *pilon* (ancien système) en faisait une véritable pâte donnant des papiers adhérents que l'on avait peine à déchirer.

A l'*effilochage* succède le *blanchiment*, que l'on peut effectuer autant par l'*hypochlorite de chaux* que par le *chlore gazeux*. Cependant, cette dernière méthode n'est pratiquée que lorsque les chiffons sont difficiles à blanchir, ou lorsqu'on veut profiter de l'action du chlore pour désagréger sensiblement leur texture et diminuer ainsi la dépense de force mécanique.

Le mode de blanchiment le plus usuel est celui où l'on emploie l'hypochlorite de chaux (chlorure de chaux); il se pratique généralement dans des bassins en maçonnerie doublés de carreaux en faïence dure où se meut un agitateur qui, renouvelant sans cesse les surfaces, rend le blanchiment plus rapide. L'opération dure de 24 à 48 heures ; elle serait encore plus longue si, de temps en temps, on ne versait dans le bassin de faibles quantités d'acide hydrochlorique, afin de rendre libre l'acide hypochloreux et de donner au bain beaucoup plus d'énergie.

L'emploi du chlore pour le blanchiment du papier est une innovation qui a de grands inconvénients, dont le principal est de compromettre la durée du papier.

1007. **Conversion de la matière première en papier.** — Après le *blanchiment* vient l'*affinage*, opération que l'on peut considérer comme le complément de l'*effilochage*. En effet, les chiffons blanchis sont transportés de nouveau dans le cylindre ; ils y trouvent les lames tranchantes disposées de telle sorte qu'elles opèrent sur les fibres végétales une séparation suffisante pour former une pâte susceptible d'être étendue en couches minces uniformes. La pâte, arrivée à cet état, est mise en feuilles, soit à la *main*, soit à la *mécanique*. Dans ce dernier cas, on encolle la pâte elle-même ; dans le premier cas, au contraire, on encolle le papier tout fait et séché.

On appelle *papier à la main* ou *à la forme* celui qui est préparé en introduisant de la pâte dans un tamis en toile métallique,

auquel on fait éprouver un mouvement oscillatoire parfaitement horizontal. Par ce mouvement, l'eau s'égoutte, la pâte s'étend d'une manière uniforme, et constitue une lame d'égale épaisseur, dont la forme rectangulaire est la même que celle du tamis.

On appelle *papier à la mécanique* celui qui est fabriqué à l'aide d'une machine qui reçoit la pâte par une de ses extrémités, et la rend par l'autre à l'état de papier, sous forme d'une toile, qu'on coupe ensuite par feuilles. On ne peut se faire une idée exacte de cette machine, qui est d'ailleurs très-compliquée, qu'en la voyant ou en en lisant la description dans les ouvrages de technologie.

L'encollage de la pâte se fait avec un savon résineux, de l'alun et de la fécule. Les deux premières substances donnent lieu à une double décomposition ; il en résulte un savon résineux à base d'alumine qui, uniformément distribué dans la pâte, et par conséquent dans le papier, rend celui-ci imperméable. La fécule contribue à cette distribution uniforme, parce que, sous la double influence de l'alcali du savon et de la température élevée, elle se dilate et se gonfle ; dès lors elle divise le savon et le répand également dans la pâte.

Voici comment on prépare le savon résineux. On introduit dans une chaudière 150 kilogrammes de résine en poudre, avec une lessive obtenue au moyen de 75 kilogrammes de cristaux de soude, 375 kilogrammes d'eau, et 12,5 kilogr. de chaux. L'eau de lavage et le chauffage à la vapeur augmentent de 150 kilogrammes la proportion d'eau, et l'on obtient 750 kilogrammes de savon résineux, après 30 minutes d'ébullition.

Le papier à la main est encollé au moyen de la gélatine, ou colle-forte, et de l'alun. L'emploi de ce sel a pour but de rendre la colle, sinon imputrescible, du moins plus résistante et moins soluble. Cette sorte d'encollage est une opération assez délicate, principalement pour ce qui a trait à la dessiccation du papier déjà encollé. La dessiccation doit être lente, sans cependant durer assez longtemps pour que la décomposition spontanée de la gélatine ait lieu. Dans ce cas, la colle deviendrait liquide et perdrait ses qualités adhésives. Si, d'un autre côté, la dessiccation était trop rapide, la colle resterait disséminée dans toute l'épaisseur du papier et l'imperméabilité ne serait pas alors suffisante. Si le séchage est convenable, l'humidité contenue dans la feuille de papier arrive successivement à la surface, entraî-

nant la gélatine qui vient former une couche superficielle imperméable.

Le papier à la main n'étant encollé qu'à la surface, on conçoit pourquoi, lorsqu'on le gratte, il devient perméable et on ne peut plus y écrire. Le papier à la mécanique, au contraire, ne perd point, quand on le gratte, son imperméabilité, parce que la colle y est également distribuée dans toute l'épaisseur.

Bien que la plus grande partie du papier soit fabriquée à la mécanique, néanmoins le papier à la main, lorsque son chiffon n'a pas été trop divisé, est le seul qui présente de la solidité, et partant des garanties de durée. Effectivement, c'est avec lui que l'on fait le papier qui doit servir pour les actes, les registres, les timbres, les dessins, les lavis, etc., etc.

Le papier à la mécanique est beau, lisse, blanc, mais il n'a ni la consistance ni la durée de l'autre; il est employé principalement pour l'impression et la lithographie.

1008. **Différentes variétés de papier.** — Les deux sortes de papier dont nous venons de parler sont deux types autour desquels se groupent d'autres papiers spéciaux. Ainsi le papier dit *végétal* ou *à calquer* et les papiers *à billets de banque* sont fabriqués avec de la filasse de chanvre ou de lin écru. L'acide pectique et les pectates interposés entre les fibres et les matières azotées adhérentes constituent une colle naturelle qui donne la transparence.

Les *papiers communs* ou *gris* se fabriquent avec des mélanges de divers chiffons colorés, y compris ceux de laine et de soie non blanchis.

On fabrique en Allemagne un *papier à gargousses* qui, étant peu perméable à l'humidité, est très-propre à conserver la poudre. D'après les essais de M. Payen, il est composé de débris d'intestins divisés et feutrés.

Lord Berriedale a fait fabriquer un papier fort résistant et très-blanc avec du chardon ordinaire, et notamment avec celui qui croît en Ecosse. A cet effet, il a soumis la plante verte à un teillage analogue à celui du lin, et, pendant cette opération, il en a extrait les matières mucilagineuses au moyen d'un lavage à l'eau pure ou légèrement acidulée. Il a ensuite réduit le chardon, par les procédés ordinaires, en une pâte qu'il a employée tantôt seule, tantôt mêlée avec les autres matières en usage. Les fibres du chardon, étant très-fortes, se lient bien entre elles dans les machines, ne sont entraînées par l'eau qu'en

très-petite quantité, et fournissent un papier très-tenace, qui est très-blanc, si on le soumet au blanchiment.

Si l'on veut se servir du chardon pour la fabrication des fils ou des tissus, on prépare d'abord la plante, comme nous venons de le dire, puis on la soumet aux procédés usités pour les filaments des autres plantes, et surtout du lin, avec lequel il a une grande analogie.

Lors de la guerre de Crimée, pendant l'interruption des relations commerciales entre la Grande-Bretagne et la Russie, on a cherché les matières filamenteuses propres à remplacer le chanvre, que l'on avait l'habitude de tirer de l'empire moscovite. A cette occasion on a trouvé que le chanvre de l'Hymalaya est beaucoup plus fort que celui de Russie, car, les cordes qui en sont formées portent, à grosseur égale, 400 kilogrammes, lorsque celles du chanvre russe se cassent sous un poids de 160. Dans cette même région de l'Hymalaya, on trouve aussi plusieurs espèces d'orties, dont l'une, la *rhée*, fournit des filaments si tenaces que les cordes de cette matière ont porté 60 à 63 kilog., tandis que celles du meilleur chanvre de Russie, pour une même section transversale, n'ont soutenu que 56 kil.

Ces différentes plantes peuvent aussi bien fournir des cordes que des tissus, et par conséquent du papier.

Depuis 1849, M. Rogues a proposé, et l'Académie, par l'organe de M. Payen, a encouragé l'introduction de la fibre textile du *bananier* dans la pâte du papier ordinaire.

Depuis longtemps on fait servir à la fabrication du papier les fils que l'on extrait des feuilles aciculaires des conifères ; les feuilles du pin, mêlées avec un quart de leur poids de chiffons, donnent un papier reconnaissable à son odeur, et qui est très-propre aux emballages.

En Angleterre, on a pris des brevets d'invention pour la fabrication des tissus, des cordes et du papier avec le *lignum spartum* et avec la *stipa tenacissima*.

L'Algérie produit aussi de nombreuses plantes qui pourraient servir à la fabrication du papier.

L'*alfa* se présente la première, qui pour remplacer le chiffon n'a qu'à être rouie et puis livrée à la machine Bertin qui, après l'avoir débarrassée de son bois ou de sa paille, la rendra à l'état d'étoupe filamenteuse, souple, soyeuse, que le fabricant transformera en papier.

Le lin et le chanvre, qui, tout excellents qu'ils sont, sont néan-

moins cultivés pour graine, faute de machine convenable, et leur filasse jetée au fumier quoiqu'elle pût être appropriée à la papeterie.

L'*urtica nivea* qui ne le cède en rien au lin le plus fin.

L'*abutilon* qui serait avantageux pour la corderie.

Le *corchorus* qui donnerait une jute de qualité supérieure.

Viennent ensuite, pour donner du papier de médiocre qualité, l'*aloès*, l'*agave* ou *pite*, le *bananier* à gros fruits, le *dyss*, et le *palmier-nain*, qui produit déjà le crin végétal des tapissiers.

En résumé, indépendamment des plantes textiles proprement dites, toutes les plantes pouvant être macérées et donnant des fibres d'une certaine ténacité, peuvent servir à la fabrication de tissus et par conséquent de papier.

M. Edward Gaine a introduit dans la fabrication du papier un perfectionnement qui mérite d'être remarqué, et dont le résultat est de donner au papier l'aspect du parchemin, ce qui rend les livres imprimés en Angleterre si agréables à la vue, et si résistants à l'usage.

Son procédé consiste à tremper rapidement le papier dans un bain d'acide sulfurique étendu, et à le soumettre ensuite à un lavage parfait. Il opère également sur le papier collé et sur le papier non collé ; mais tandis qu'il plonge ce dernier dans le bain acide, il se contente d'en recouvrir le premier, soit sur les deux faces, soit sur l'une d'elles seulement. Il prépare son bain sulfurique, en mélangeant deux parties d'acide sulfurique du commerce (densité 1,845) avec une partie d'eau. Il laisse refroidir le mélange, puis il y plonge rapidement le papier qu'il enlève aussitôt pour le tremper dans l'eau : des lavages prolongés lui enlèvent tout l'acide qu'il contient. Le papier une fois sec est soumis à la presse.

C'est ce même papier parchemin qui a servi à M. Graham pour ses expériences de *diffusion moléculaire* ou de *dialyse* (462 *bis*).

Le *carton* se prépare avec de vieux papiers qu'on humecte, qu'on fait pourrir et qu'on désagrége, en les broyant à l'eau sous des meules verticales tournant dans une auge. La pâte est mise en feuilles à l'aide d'une forme spéciale, puis pressée et séchée à l'air libre.

Les *cartons fins* sont recouverts sur chaque face de feuilles de papier blanc qu'on applique tout humides avant le pressage.

En Angleterre, on fait, avec du carton, une foule d'objets d'a-

meublement, tels que tables, nécessaires, etc., etc. Pour que la matière ait plus de ténacité et de liant, on ajoute à la pâte une solution de gélatine, et les objets confectionnés sont enduits de couleurs à l'huile et de vernis solides.

En France, on prépare, depuis longtemps, une pâte dure désignée sous le nom de *carton-pierre*, avec laquelle on fait des ornements légers et solides pour la décoration des appartements. Cette sorte de cartonnage est formée avec de la pâte à papier, une solution de gélatine, du ciment, de l'argile et de la craie.

Il est difficile de se faire une idée de la consommation du papier dans le monde entier. Les Etats-Unis, avant la guerre, employaient à eux seuls autant de papier que la France et l'Angleterre réunies. Ils possédaient 750 moulins à papier produisant en tout 135 millions de kilogrammes de papier par an. La France n'en produit annuellement que 50 à 60 millions de kilogrammes qui représentent une valeur de 45 à 55 millions de francs.

Nous terminerons en indiquant les moyens qu'a proposés M. Payen pour reconnaître et distinguer la nature des différents papiers du commerce.

On distingue le *papier à la main* du *papier à la mécanique* à ce que ce dernier, contenant toujours de la fécule, lorsqu'il a été encollé avec la résine, se colore en bleu indigo dès qu'on le met en contact avec une solution étendue d'iode.

Le *papier à la main* est reconnu à la quantité d'azote qu'il donne à l'analyse. L'azote provient de la gélatine qui a servi à l'encollage. Ce procédé peut servir à reconnaître les quantités de laine ou de soie qui se trouvent dans les *papiers gris non collés* [1].

On introduit souvent dans le papier blanc ou coloré des substances minérales, telles que *sulfate de chaux*, *sulfate de baryte* ou *de plomb*. La présence de ces substances est constatée par une simple incinération; en effet, le papier ordinaire laissant en moyenne 1/2 à 3/4 pour 0/0 de cendres, une quantité plus considérable indiquera la fraude. Il ne faut pas oublier cependant que les *eaux séléniteuses* peuvent introduire dans la pâte une quantité assez forte de sel calcaire.

[1] On reconnaît le *papier d'intestins* aux abondantes vapeurs ammoniacales qu'il donne lorsqu'on le calcine, et à ce qu'il se crispe, lorsqu'on le fait bouillir dans l'acide acétique.

Le meilleur des *papiers à filtrer* sera celui qui laissera le moins de cendres.

Enfin, on reconnaîtra sans peine, aux caractères suivants, les substances qui auront servi à l'*azurage*.

Quelque soin que l'on apporte au blanchiment des chiffons et de la pâte, il leur reste toujours une légère nuance jaunâtre qui disparaît en faisant intervenir une petite quantité d'une matière colorante bleue ou violette complémentaire du jaune. On se sert ordinairement ou de *bleu de Prusse*, ou de *bleu de cobalt*, ou d'*outremer très-fin*, ou de *cendres bleues*.

Le *bleu de Prusse* n'est pas altéré par les acides, tandis que les alcalis le décolorent.

L'*outremer* est décoloré par les acides, et en même temps il dégage du gaz sulfhydrique.

Le *bleu de cobalt* n'est décoloré ni par les acides ni par les alcalis, mais la cendre du papier azuré au cobalt communique au borax, lorsqu'on l'essaye au chalumeau, une coloration bleue très-intense.

Si l'on dissout la cendre du papier dans de l'acide chlorhydrique, et si, en versant sur la dissolution un excès d'ammoniaque, la liqueur prend une belle couleur azurée, c'est une preuve que le papier a été coloré avec des *cendres bleues*, qui contiennent, comme on sait, du cuivre.

FABRICATION DU COTON-POUDRE (PYROXYLE-PYROXYLINE-CELLULOSE PENTANITRIQUE).



$$C^{24}H^{15}O^{15},(AzO^{5})^{5},2HO = 567.$$

M. Schönbein annonça, en 1846, qu'il était parvenu à rendre le coton aussi inflammable et beaucoup plus explosible que la poudre. Il donna à ce nouveau produit le nom de *fulmi-coton*, de *coton-poudre*, mais il n'en fit pas connaître le procédé de préparation. Depuis longtemps, M. Braconnot avait fait voir que la cellulose et l'amidon dissous dans l'acide azotique très-concentré, puis précipités par l'eau, changeaient de nature et devenaient très-inflammables. Il désigna ces corps, ainsi modifiés, par le nom générique de *xyloïdine*. M. Pelouze, à son tour, avait montré que le papier, trempé pendant quelques minutes dans de l'acide azotique monohydraté, et lavé ensuite à grande eau,

durcissait par la dessiccation et se trouvait alors doué d'une grande inflammabilité.

Tous ces faits bien connus firent présumer qu'il devait y avoir une analogie de composition, et probablement de préparation, entre les produits xyloïdiques et le *coton-poudre* de M. Schönbein. En effet, on traita le coton par de l'acide azotique monohydraté et on parvint à lui communiquer les propriétés décrites par le chimiste bâlois.

La découverte du *coton-poudre* avait ému tout à la fois le monde savant et le monde militaire. Cette nouvelle substance devait, disait-on, non-seulement remplacer la poudre, mais même produire des effets plus meurtriers encore. Aussi, s'occupa-t-on de toute part de sa préparation, et l'on parvint bientôt à la simplifier.

1009. **Préparation du coton-poudre.** — Le procédé le plus commode, et qui donne un produit qui se conserve parfaitement, est le suivant. On fait un mélange de 66 parties de salpêtre desséché et de 166 parties d'acide sulfurique concentré, et l'on y plonge 10 parties de coton cardé bien sec. Après quelques minutes, on retire le coton pour le laver jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre : on le fait bouillir ensuite dans l'eau pendant un quart d'heure pour qu'il perde toute faculté hygrométrique : on le dessèche, puis on le mouille avec une dissolution de chlorate de potasse à 1/10, on le presse dans un linge, enfin on le dessèche de nouveau.

Quand on veut en préparer de grandes quantités, on commence par se procurer d'avance un mélange formé d'un équivalent d'acide azotique monohydraté (AzO^5,HO, d^té^ $= 1,513$), et d'un équivalent d'acide sulfurique très-concentré (SO^3,HO. d^té^ $= 1,842$). La masse liquide doit présenter un volume suffisant pour que tout le coton y reste immergé. Après 15 à 20 minutes d'immersion, on retire la matière filamenteuse, on la lave jusqu'à ce que toute trace d'acidité ait disparu, on la presse pour séparer la plus grande partie de l'humidité, et on la dessèche sur des plaques chauffées par l'eau bouillante [1].

[1] L'altération spontanée, qu'une température élevée sollicite, et partant la difficile conservation du coton-poudre ont répandu beaucoup de discrédit sur cette substance au point de vue de ses applications à la balistique, à l'exploitation des mines, etc., etc.

D'après les expériences de M. Abel il paraîtrait que l'altération du coton-poudre est la conséquence d'une préparation négligée. C'est à la présence des matières étrangères azotées retenues par la fibre du coton et douées d'une grande instabilité, lorsqu'elles ont éprouvé l'action de l'acide azotique, qu'il faut attribuer, suivant M. Abel, l'altération qu'éprouve le coton-poudre lorsqu'il est exposé à une tempéra-

1010. Propriétés et constitution du coton-poudre (pyroxyle-pyroxyline). — Le coton-poudre est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique. Il est à peine soluble dans l'éther acétique, et, suivant M. Béchamp, il est soluble ou insoluble dans l'éther sulfurique un peu alcoolisé, selon que le mélange acide qui a servi à le préparer était ou n'était pas chaud. Quand on le chauffe dans un tube, il fuse et détone tout à coup à des températures variables (100, 140 ou 150 degrés). Lorsqu'il a été longuement chauffé entre 95° et 100°, il s'altère, et peut alors s'enflammer au-dessous de la température de l'eau bouillante. Les produits de sa combustion sont l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'azote et la vapeur d'eau.

Si l'on ajoute à la dissolution éthéro-alcoolique de coton-poudre une quantité suffisante d'une dissolution alcoolique de potasse ou de soude, il se forme un magma gélatineux que quelques gouttes d'eau réunissent immédiatement en une masse poisseuse qui se sépare complétement. Cette masse poisseuse, dissoute dans l'eau et traitée par l'acide acétique, laisse déposer une substance qui a l'apparence d'une gelée de silice, et dont la composition est celle du coton-poudre, moins deux équivalents d'acide azotique anhydre [$(C^{23}H^{17}O^{17}(AzO^5)^3$.]

Sous l'influence d'un courant de gaz ammoniac suffisamment prolongé, la dissolution éthéro-alcoolique de coton-poudre perd sa viscosité et devient parfaitement transparente. Si l'on verse tout à coup le liquide ammoniacal dans une grande quantité d'eau (15 à 20 fois son volume), il se forme un dépôt d'une poudre blanche légère, dont la composition est celle du coton-poudre,

ture voisine de + 100°. Le premier effet de cette altération est l'apparition d'un acide; c'est ensuite à l'influence de cet acide qu'est dû l'effet destructeur qui a lieu sur les produits de la cellulose et qui est suivi d'une décomposition que la chaleur accélère notablement. Il suffit de neutraliser la petite quantité d'acide libre à mesure qu'il se développe, pour éloigner toute action de décomposition sur le coton-poudre. On y parvient facilement en répandant d'une manière uniforme dans la masse une dissolution d'une faible quantité de carbonate de soude. Un millième de ce sel garantit toute altération notable de la masse. Le seul effet de la présence de ce sel serait de produire un peu de fumée et de retarder un peu l'explosion.

Quant au transport d'une grande quantité de coton-poudre, on prévient tout accident si l'on a la précaution d'emballer la substance explosible lorsqu'elle est encore un peu humide; et si l'eau qui la rend humide contient un peu de carbonate de soude tout danger ultérieur est conjuré. On pourra alors manier et sécher le coton-poudre avec entière sécurité.

M. Abel s'accorde avec M. le baron de Lenk, qui de son côté a montré toute la supériorité du coton-poudre comme agent de propulsion dans les armes à feu et notamment dans l'artillerie toutes les fois que cette substance est préparée avec tous les soins que l'on pratique dans la fabrique de Hirtenberg.

moins un équivalent d'acide azotique anhydre [$C^{24}H^{17}O^{17}(AzO^5)^4$]. Bouilli avec de l'ammoniaque pendant quelques heures, le coton-poudre donne naissance à une substance humide azotée, à du nitrate et à du nitrite d'ammoniaque. (GUIGNET.)

Lorsqu'on introduit le coton-poudre dans une dissolution assez concentrée de protochlorure de fer (qu'on prépare en traitant la limaille de fer par l'acide chlorhydrique du commerce étendu de deux fois son volume d'eau), on n'observe rien de particulier d'abord; mais si l'on élève la température, le coton-poudre devient ocreux, le protochlorure se fonce en couleur, et il se dégage du bioxyde d'azote. Une fois la réaction terminée, si on lave la masse avec de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, on obtient du coton qui sera parfaitement pur dès qu'on l'aura soumis une seconde fois au même traitement.

Si au lieu de réduire le coton-poudre par le protochlorure de fer, on le réduit par l'acétate de protoxyde de fer, il ne se dégagera plus de bioxyde d'azote, mais il se formera de l'ammoniaque précisément comme s'il s'agissait d'un nitrate.

Ces derniers faits, observés par M. Béchamp, ont fait supposer à ce chimiste que le coton-poudre est une combinaison de cellulose et d'acide azotique comparable jusqu'à un certain point à un éther composé.

En doublant, pour plus de commodité, la formule de la cellulose, on voit que celle du coton-poudre peut être interprétée comme représentant de la cellulose où cinq molécules d'acide azotique en auraient remplacé autant d'eau, deux desquelles cependant seraient restées fixées dans le nouveau composé, dont le véritable nom serait alors celui de *cellulose pentanitrique*.

D'après cette manière de voir, on saisit de suite le lien qui rattache la *cellulose pentanitrique* à ses deux dérivés, et quelle dénomination leur appartient.

Cellulose		$C^{24}H^{20}O^{20}$
—	trinitrique	$C^{24}H^{17}O^{17}(AzO^5)^3$
—	tétranitrique	$C^{24}H^{16}O^{16}(AzO^5)^4,2HO$
—	pentanitrique (coton-poudre)	$C^{24}H^{15}O^{15}(AzO^5)^5,2HO$

1011. **Applications du coton-poudre.** — La facilité avec laquelle le coton-poudre s'enflamme, et ses facultés explosives, l'ont fait considérer comme pouvant remplacer la poudre avec avantage ; car, outre qu'à poids égal il est quatre fois plus énergique, il coûte moins à transporter, n'est altéré ni par l'humidité

nì par l'immersion, n'encrasse pas les armes et fait moins écarter les charges à petit plomb. Néanmoins, il est douteux qu'il puisse remplacer la poudre : premièrement, à cause de son prix élevé ; secondement, à cause de ses effets brisants sur les armes, pour peu que sa préparation soit défectueuse ou que l'on exagère les charges ; enfin, parce qu'il fatigue les armes beaucoup plus que la poudre ordinaire.

Si le prix de revient du fulmi-coton venait un jour à baisser, il pourrait remplacer la poudre de mine, car, pour ce cas particulier, sa supériorité est aujourd'hui un fait acquis : on n'aurait pas à redouter les inconvénients que nous avons énumérés au sujet de son emploi dans les armes à feu.

Le coton-poudre n'étant attaqué, à la température ordinaire, que par l'éther acétique, tous les liquides qui se décomposent au contact du papier ou qui attaquent le papier peuvent être filtrés à travers un tampon de coton-poudre. M. Böttger, à qui on doit cette observation, a filtré, de cette manière, de l'acide sulfurique fumant, de l'acide azotique monohydraté, de l'acide chromique, des liquides alcalins très-concentrés, etc., etc.

L'asbeste et le verre pilé ne valent pas le coton-poudre, comme moyens de filtration.

M. Maynard, de Boston, a fait connaître une nouvelle application du coton-poudre. Il le fait servir, sous le nom de *collodion*, à la place de *taffetas d'Angleterre*. Voici son procédé. On plonge du coton dans un mélange formé de 3 parties d'acide sulfurique et de 2 parties d'azotate de potasse ; on laisse réagir durant 15 minutes, on lave le coton, on le sèche et on le met à digérer dans de l'éther contenant 6 à 8 centièmes d'alcool. Dès que le mélange a pris l'aspect d'un sirop épais, il constitue le *collodion*. Étendu à plusieurs couches sur la peau, il forme, en laissant évaporer l'éther, une pellicule imperméable très-adhésive, résistant à l'eau et à l'alcool. Aujourdhui, le collodion est employé en photographie.

On fait aussi servir le collodion à l'imperméabilisation des tissus de soie et autres. A cet effet on mêle du collodion avec une huile grasse pure, et on étend ce mélange sur des plaques ou cylindres de métal ou de verre, et, avant qu'il ne prenne consistance, le tissu est couché ou roulé dessus, puis enlevé un instant après de manière qu'il en emporte une légère couche : ensuite, la soie est placée dans un séchoir en forme de four, où elle est soumise à une température comprise entre 40° et 110°.

L'enduit subit alors, sous l'influence de la chaleur, une certaine décomposition, dont le résultat se traduit par un aspect de glacis léger, qui a la propriété d'augmenter la force du tissu et qui peut en même temps le rendre complétement opaque, si l'on a eu le soin d'ajouter une matière colorante au mélange d'huile et de collodion. C'est ainsi qu'une étoffe de soie légère acquiert la consistance d'une autre étoffe plus coûteuse, tout en devenant d'une complète imperméabilité.

Si l'on désire que l'étoffe de soie, ou autre, conserve sa flexibilité, tout en devenant imperméable, on ajoute au mélange d'huile et de collodion une petite quantité d'huile animale.

(BARNWELL et ROLLASON.)

1012. **Congénères du coton-poudre.**— On appelle *pyroxam* ou *xyloïdine* l'amidon qui, après avoir été traité par l'acide azotique monohydraté, a acquis des propriétés explosives et détonantes. Le *pyroxam* s'enflamme à 100°, et il est tellement instable qu'il se décompose spontanément à la température ordinaire, en donnant lieu, dans quelques cas, à une forte détonation.

Le *pyroxam* s'altère plus rapidement encore dans l'air humide. Il devient d'abord pâteux, puis sirupeux, acide et soluble dans l'eau. Après avoir subi cette altération, il n'est plus explosible et il est devenu en grande partie soluble dans l'alcool anhydre.

M. Pelouze considère ce corps comme de l'amidon *mononitré*, ($C^{12}H^9O^9,AzO^5$). Il peut être réduit comme la pyroxyline.

Pour avoir un bon *pyroxam* ou *fécule azotique*, il faut dessécher la fécule dans le vide à 125°, et, après qu'elle s'est refroidie, toujours dans le vide, on la délaye dans 15 fois son poids de mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique. On laisse réagir pendant 6 heures, puis on lave. La dessiccation doit être faite rapidement dans un courant d'air à 40°. Ce procédé est dû à M. Vrig.

Toutes les matières végétales ayant la composition de la cellulose, traitées par le mélange sulfonitrique, acquièrent des propriétés qui ont de l'analogie avec celles du fulmi-coton : cependant le pouvoir explosif de ces matières est fort variable.

Beaucoup d'autres matières neutres, telles que *sucre*, *gomme*, *mannite*, *glycérine*, se transforment en substances explosibles, après avoir subi l'action de l'acide azotique concentré.

Tous ces composés inflammables et explosibles appartiennent évidemment à la même famille. Ils peuvent être considérés comme des substances neutres qui ont échangé plusieurs équivalents de leur eau de constitution pour autant d'équivalents

d'acide azotique anhydre, et qui peuvent être ramenés à leur état primitif par les agents réducteurs.

RÉSUMÉ.

993. Le principe *pectique* réuni au principe *protéique* paraît constituer la substance dont la nature fait les tissus végétaux.

994. On tire la *pectine* ($C^{64}H^{48}O^{64}$) du jus des poires mûres à l'aide de l'alcool. Par une longue ébullition, elle se métamorphose en *parapectine;* par l'action simultanée des acides étendus et de la chaleur, elle se transforme en *métapectine*, deux corps avec lesquels elle est isomère. Les dissolutions alcalines aidées par la *pectase* font passer la pectine à l'état d'*acide pectosique.*

La *pectine* paraît provenir de la *pectose*, principe immédiat des fruits verts.

995. La *pectase*, n'agissant que par sa présence sur la pectose, rappelle la diastase.

996. Il se forme de l'*acide pectosique* ($C^{32}H^{23}O^{31}$) toutes les fois que la pectase se trouve en contact avec la pectine, ou que celle-ci subit l'action des alcalis. L'acide pectosique est gélatineux et presque insoluble dans l'eau. Il est biatomique.

997. L'acide pectosique soumis à l'action prolongée des alcalis passe à l'état d'*acide pectique* ($C^{32}H^{22}O^{30}$) qui, à son tour, deviendra *acide parapectique* ($C^{24}H^{17}O^{23}$) ou *métapectique* ($C^{8}H^{7}O^{9}$), selon qu'il subira l'action prolongée de l'eau bouillante ou de l'acide chlorhydrique. On tire l'acide pectique de la pulpe des carottes ou des navets, et l'acide métapectique peut dériver directement de la pectose soumise à l'action des alcalis, et notamment de la chaux.

998. Les substances pectiques, à cause de quelques-unes de leurs réactions, peuvent être confondues avec la gomme et le glucose.

999. Il y a connexion entre la maturation des fruits et la transformation de la pectose en pectine. Les gelées végétales sont formées d'acides pectosique et pectique provenant de l'action de la pectase sur la pectine.

1000. La *cellulose*, telle qu'on l'a considérée jusqu'à présent, c'est-à-dire tout le tissu cellulaire moins les corps étrangers qui l'accompagnent, n'est pas une espèce unique. D'après M. Frémy, il y a plusieurs celluloses, dont une seule, celle qui est soluble dans un certain réactif, doit réellement porter ce nom. Le coton, le phytéléphas, les fibres corticales sont de la véritable cellulose. Le papier de riz, les fibres ligneuses, les tissus fongueux des champignons, etc., ne sont pas de la cellulose.

1001. Le dissolvant de la cellulose, ou *réactif de Schweitzer*, n'est qu'une dissolution concentrée d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque.

1002. Le vieux linge, le coton, le papier blanc, une fois débarrassés des impuretés qui les accompagnent, au moyen de l'action successive des alcalis, des acides, de l'ammoniaque, de l'alcool et de l'éther, représentent la cellulose pure, soluble dans la liqueur cupro-ammoniacale de

Schweitzer, et pouvant devenir du glucose par l'action prolongée des acides.

1003. On distingue, dans les tissus, la cellulose (lin, coton, chanvre) de la laine ou de la soie, au moyen de la soude ou de la potasse caustiques et bouillantes qui ne dissolvent que les filaments de nature animale. Le bichlorure d'étain sert également à cet usage, puisque avec le concours de la chaleur il noircit les filaments végétaux et point la soie ni la laine. Le sulfate de nickel ammoniacal dissout la soie et point la cellulose.

1004. On distingue le lin du coton, en les faisant bouillir quelques minutes dans une dissolution très-concentrée de potasse. Le lin, et à plus forte raison le chanvre, jaunissent et le coton reste blanc.

1005. Le plombate de soude noircit la laine, et non la soie. Le réactif cuproammonique dissout les deux, mais la laine à chaud seulement. L'acide azotique dissout la soie à froid, et non point la laine.

1006 à **1008.** Les débris des substances filamenteuses végétales (chiffons) sont la matière première qui sert à la fabrication du papier. On les lessive, on les effile et on les divise pour que leurs fibrilles puissent se diriger en tous sens et s'enchevêtrer.

1009. On prépare le *coton-poudre* ou la *pyroxyline* en plongeant du coton cardé dans un mélange de nitre et d'acide sulfurique.

1010. Le coton-poudre est très-explosif et inflammable à des températures qui varient entre 100 et 150°. Il se dissout dans l'éther un peu alcoolisé. Il peut être considéré comme de la *cellulose pentanitrique* ($C^{24}H^{15}O^{15}(AzO^5)^5,2HO$). Sous l'influence des alcalis, il passera à l'état de cellulose tétranitrique ($C^{24}H^{16}O^{16}(AzO^5)^4,HO$), et trinitrique ($C^{24}H^{17}O^{17}(AzO^5)^3$). Les corps réducteurs ramènent le coton-poudre à l'état de coton.

1011. On a voulu inutilement remplacer la poudre de guerre par le coton-poudre. On pourrait le substituer, peut-être avec avantage, à la poudre de mine. Il sert à la préparation du collodion.

1012. L'amidon, le sucre, la gomme, la mannite, la glycérine contractent avec l'acide azotique des combinaisons très-combustibles et congénères du coton-poudre.

LXV° LEÇON

LIGNEUX. — BOIS, SA CONSERVATION ET SA CARBONISATION.

SOMMAIRE. — 1012 *bis*. Idées généralement reçues sur la nature du *ligneux* et du *bois*. — 1013. Expériences de M. Frémy sur la nature du bois. — 1014. Conséquences que M. Frémy a tirées de ses expériences. — 1015. Nature de la *cuticule* (cutine). — 1016. Propriétés du bois ordinaire. — 1017. Altérations du bois. — 1018. Humification du bois. — CONSERVATION DU BOIS. — 1019. Conservation du bois par l'injection de liquides conservateurs : (*a*) avec le concours de l'aspiration vitale ; (*b*) par déplacement ; (*c*) avec le concours du vide et de la pression ; (*d*) par l'huile de goudron ; (*e*) par les liquides colorants. — 1020. Action de la chaleur sur le bois. — FABRICATION DU CHARBON. — 1021. Procédé ordinaire dit *des forêts* pour la fabrication du charbon. — RÉSUMÉ.

1012 *bis*. **Idées généralement reçues sur la nature du ligneux et du bois.** — Nous avons déjà dit qu'on croit ordinairement que le *bois* n'est que de la cellulose, dont chaque cellule a ses parois intérieures recouvertes d'une substance dure et cassante appelée *ligneux* ou *matière incrustante*. Plus le système cellulaire d'une plante est riche en cellulose, plus son bois est dur : c'est pourquoi certains bois sont *durs* et *lourds*, tandis que d'autres sont *tendres* et *légers*.

On admet que la *matière incrustante* est dure et cassante, que l'acide sulfurique la noircit, et que le chlore la dissout, deux propriétés aptes à la distinguer immédiatement de la cellulose, dont elle diffère d'ailleurs, étant la plus riche en carbone et en hydrogène. C'est pour cela que la cellulose pure est loin d'être un aussi bon combustible que le bois : l'excès d'hydrogène que celui-ci renferme exige, pour brûler et pour former de l'eau, trois fois autant d'oxygène que de carbone, à poids égal, pour former de l'acide carbonique : de plus, l'hydrogène développe, en brûlant, à peu près 4 fois plus de chaleur que le carbone.

On admet également que la matière incrustante que l'on a appelée *célustase* est un mélange en proportions variables de quatre substances différentes. Aussi, ne présente-t-elle pas toujours la même composition. En la traitant successivement par l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et les alcalis fixes, on prétend la séparer en *lignose*, *lignone*, *lignin*, *ligniréose*.

Tous ces principes ne sont point azotés ; cependant, si l'on ana-

lyse un bois quelconque, on y trouve de l'azote, ce qui a fait croire que les matières azotées sont tellement incrustées dans la cellulose même, qu'elles résistent opiniâtrément à tous les dissolvants. On sait, en effet, que rien n'est plus difficile que d'isoler la cellulose du bois : les fibres textiles, dont la matière est incomparablement plus pure que celle du bois, ne doivent être considérées comme formées exclusivement de cellulose qu'après avoir éprouvé pendant longtemps, et bien des fois, l'action des alcalis, des acides, du chlore et de la lumière.

Telles sont, nous le répétons, les idées qui ont cours en France sur ce sujet. Reçues jadis en Allemagne, elles y sont aujourd'hui abandonnées ; elles le seront aussi chez nous probablement, si les conséquences que M. Frémy a tirées de ses recherches sur le bois sont adoptées.

1013. **Expériences de M. Frémy sur la nature du bois.** — M. Frémy, après avoir démontré que les tissus du liége, les champignons, la cuticule, la membrane épidermique des pommes de terre et la moelle des arbres ne sont pas de la cellulose, ainsi qu'on le croit généralement ; après avoir établi, avec les botanistes, que le bois est formé de faisceaux fibro-vasculaires qui sont séparés les uns des autres par des bandes de tissu cellulaire étendues, à la manière de rayons, de la moelle à l'écorce, et que dans certaines parties de cette masse ligneuse se trouvent des amas de trachées déroulables et de vaisseaux annulaires rayés et ponctués, il s'est appliqué à isoler, pour les étudier séparément, les *fibres*, le *tissu cellulaire* et les *vaisseaux* proprement dits. Voici de quelle manière il a procédé :

Pour obtenir les *vaisseaux ligneux purs*, M. Frémy fait réagir sur le bois d'abord de la potasse étendue qui enlève le tannin et les substances protéiques et pectiques, ensuite de l'acide chlorhydrique étendu de plusieurs volumes d'eau, puis de ce même acide très-concentré et fumant ; enfin, après avoir fait agir le réactif cuproammoniacal de Schweitzer, il achève la préparation en traitant le tissu organique avec de l'acide sulfurique froid et concentré qui dissout les parties utriculaires et fibreuses échappées à l'action de l'acide chlorhydrique et de la liqueur cuivrique.

Après ce traitement, les vaisseaux ligneux et les trachées sont caractérisés par leur insolubilité dans les acides chlorhydrique et sulfurique et dans le réactif cupro-ammoniacal de Schweitzer ; ils se dissolvent au contraire dans la potasse concentrée et

bouillante. Leur substance est appelée *vasculose* par l'auteur.

La *substance utriculaire ou cellulaire*, que M. Frémy appelle *paracellulose*, et qui forme les rayons médullaires, est identique avec celle qui existe dans la moelle des arbres, laquelle est caractérisée par son insolubilité dans la liqueur de Schweitzer, qui la dissout cependant dès qu'elle a été soumise à l'action des acides et des alcalis, ou à l'influence de la chaleur. En outre, la *paracellulose* est soluble dans la potasse concentrée et bouillante, d'où les acides la précipitent. Cette dernière réaction est commune à la substance utriculaire de la moelle, aux fibres corticales et au coton, c'est-à-dire à la véritable cellulose [1].

M. Frémy isole les *fibres ligneuses* en soumettant les copeaux de bois à l'action de la potasse amenée à un point de concentration telle qu'elle puisse agir sur les rayons médullaires (paracellulose) et sur les vaisseaux (vasculose) ; il opère dans des ballons de verre pour suivre l'action et ne pas dépasser la température à laquelle la désorganisation du bois se produit, car alors les fibres ligneuses se trouveraient altérées. En reprenant ensuite la masse par l'eau, l'alcool et l'éther, les fibres ligneuses restent avec une blancheur parfaite, et se laissent feutrer facilement comme une véritable pâte à papier. M. Frémy a donné à ce produit le nom de *fibrose*.

La fibrose est caractérisée : 1° par son insolubilité dans la liqueur alcaline qui dissout les vaisseaux et les rayons médullaires ; 2° par sa solubilité dans l'acide sulfurique concentré qui ne dissout pas les vaisseaux ligneux ; 3° par son insolubilité dans le réactif cuivrique qui dissout immédiatement la cellulose et qui n'attaque les fibres ligneuses que lorsqu'elles ont été modifiées par certains agents chimiques. Enfin, il est à remarquer que l'acide sulfurique concentré dissout aussi bien la cellulose que la fibrose ; mais tandis que la première est convertie immédiatement en glucose, la seconde, si l'on n'abandonne pas à elle-même la dissolution acide pendant longtemps, peut en être précipitée, sous la forme de gelée, par l'eau.

1014. Conséquences que M. Frémy a tirées de ses expériences. — Le bois n'est donc pas de la cellulose différemment incrustée, et la matière incrustante n'existe pas. Considéré chimiquement, le bois est essentiellement formé de *cellulose*, de *vasculose*, de *paracellulose* et de *fibrose*. Ces quatre corps sont iso-

[1] La cellulose ainsi que le bois lui-même ont la propriété de réduire la liqueur de Frommherz. MM. Filhol-Chatin.

mères entre eux, mais chacun d'eux a des caractères particuliers qui en font autant d'espèces, dont la composition les éloigne complétement du *liége* et de la *cuticule*.

i la solidité du bois augmente avec l'âge, c'est que les couches qui, dans le jeune bois, formaient des tissus peu épais, sont devenues, avec le temps, plus nombreuses et plus denses ; mais la composition chimique de ces tissus n'a pas éprouvé de modifications. La chimie est d'accord avec la physiologie quand elle démontre que la cuticule, le liége, les fibres corticales, le tissu utriculaire, les fibres ligneuses et les vaisseaux sont des espèces distinctes à cause de leurs réactions et de leurs fonctions propres.

Comme complément de ces nouvelles notions, nous dirons quelques mots sur la vraie nature de la cuticule, d'après le même chimiste.

1015. **Nature de la cuticule.** — Sous l'empire des idées adoptées depuis longtemps relativement à la nature du bois, on croit que la membrane épidermique, que M. Ad. Brongniart a désignée sous le nom de *cuticule*, est de la cellulose incrustée de beaucoup de silice. Voici ce que M. Frémy a trouvé en examinant un grand nombre de cuticules, et notamment celle des pommiers, qui est la plus facile à étudier. La cuticule des pommiers laisse par l'incinération 10 à 15 millièmes de cendres très-calcaires : elle est insoluble dans les dissolvants neutres ; elle n'est pas altérée par la dissolution faible de potasse, par l'ammoniaque, par le réactif cuproammoniacal de Schweitzer, par l'acide chlorhydrique bouillant, par les acides sulfurique et azotique employés à froid ; elle possède une élasticité très-marquée lorsqu'elle est desséchée. Sa composition est la suivante :

Carbone.................	73,66
Hydrogène..............	11,37
Oxygène................	14,97
	100,00

Par sa composition, *la cuticule se rapproche des corps gras*. En effet, sous l'influence de la chaleur, elle donne des acides gras ; sous l'action de l'acide azotique bouillant, elle donne les mêmes produits que les corps gras, notamment de l'*acide subérique* ; enfin elle est parfaitement saponifiable. La seule ligne de démarcation, qui existe entre les corps gras et la cuticule, c'est que

les premiers sont parfaitement solubles dans l'éther, tandis que la cuticule ne s'y dissout point.

M. Frémy donne le nom de *cutine* à la substance organique qui constitue la base de la cuticule et qui est, pour ainsi dire, un nouveau principe immédiat.

Pour isoler la cutine, M. Frémy fait bouillir l'épiderme végétal, et s'il s'agit de celle des feuilles, il fait bouillir celles-ci avec de l'acide hydrochlorique étendu ; il lave les membranes à grande eau et il les soumet à l'action du réactif de Schweitzer, qui dissout la cellulose ; ces membranes sont traitées ensuite successivement par l'eau, par l'acide chlorhydrique qui enlève l'ammoniaque et l'oxyde de cuivre, par une dissolution étendue de potasse qui dissout les matières albuminoïdes et pectiques, et par l'alcool et l'éther qui entraînent les corps gras.

Cette méthode est praticable pour isoler la cuticule des écorces et des feuilles autant que celle qui recouvre les pétales des fleurs et les enveloppes des fruits.

1016. **Propriétés du bois ordinaire.** — Considérons maintenant le *bois* proprement dit. Le bois est plus dense que l'eau ; s'il y flotte, c'est par suite de l'air qu'il contient dans ses pores. On ne peut en fixer ni la densité, ni la composition, car elles varient d'un bois à un autre. En effet, pour donner un exemple, la densité de l'érable et du sapin est 1,46, tandis que celle du chêne et du hêtre est 1,53 : le tronc du tremble renferme 49,26 p. 100 de carbone , celui du bouleau en renferme 50,29.

On divise les bois en *bois blanc*, *bois dur*, *bois de travail* et *bois résineux*. A chaque dénomination se rattachent des idées de propriétés et d'applications différentes. Aussi le *peuplier* est-il réservé, par suite de sa grande légèreté, pour la fabrication des enveloppes grossières, caisses, tonneaux, etc., etc. [1]. Le *bouleau*, dont le tissu est plus serré, quoique ce soit toujours un bois léger, sert à la confection d'objets plus soignés, tels que boîtes, tabatières, etc., etc. : on le distille aussi pour en tirer une matière goudronneuse qui, mêlée avec des jaunes d'œufs et appliquée aux cuirs par le corroyage, leur communique l'odeur et les qualités du cuir de Russie. D'autres bois légers, tels que *aunes*, *bourdaines*, *tilleuls*, *fusains*, *saules*, tiges écorcées de *chanvre*, etc., etc., sont employés à la préparation des allumettes ou

1 M. le baron Séguier trouve le *peuplier de la Caroline* supérieur aux bois les plus durs pour la menuiserie. Quant au peuplier d'Italie, sa culture commence à être abandonnée, parce qu'il fait beaucoup de tort aux terres environnantes.

d'un charbon très-combustible pouvant entrer dans la composition de la poudre.

Les bois durs indigènes que l'on utilise le plus communément pour le chauffage ou pour divers ouvrages de menuiserie, sont ceux de *chêne*, de *hêtre*, de *charme*, d'*orme*, de *frêne*, de *cormier*, de *noyer*, de *châtaignier* et d'*acacia*. Ce dernier bois est l'un des plus estimés à cause de sa grande dureté, de sa rapide croissance et de sa résistance au frottement et à la pourriture. Ainsi, les *dents des roues d'engrenage*, les *bobines des filatures de lin*, les *chevilles*, les *gurnables* (chevilles des navires), les *rais de roues*, les *coins* des rails et les *traverses* des chemins de fer, les *échalas* des vignes, les *tuteurs* des pépinières, offrent le double avantage de la bonne qualité et de l'économie lorsqu'ils sont faits en acacia. On a lieu de s'étonner que nous ne cultivions pas davantage un arbre si utile.

On désigne par *bois de travail* les bois qui servent à l'ébénisterie et au placage. Ces bois sont durs et généralement exotiques. Leur beauté tient à ce qu'ils ont un tissu très-compacte et injecté de matières colorantes : aussi se coupent-ils facilement en lames très-minces et prennent-ils un beau poli. Les Antilles, le Brésil, le Japon, les Indes orientales, nous fournissent les bois de travail les plus estimés.

Quelques-uns de ces bois, tels que le *bois de rose*, l'*amyris balsamifera*, la *cedrela odorata*, répandant une odeur agréable, sont réservés pour la confection de petits meubles, pour garnitures et objets de luxe. D'autres bois, doués d'une excessive dureté, sont plus particulièrement réservés pour les menus objets faits au tour : ce sont notamment le *gayac*, le *sainte-lucie*, l'*ébène*, le *buis*.

Les *bois dits résineux*, tels que le *pin*, le *mélèze*, le *cèdre*, etc., ont pour caractère distinctif de résister longtemps aux agents atmosphériques et de donner, en brûlant, plus de chaleur que les bois blancs [1]. Ils doivent ces deux propriétés à la résine dont

[1] M. le général Morin, voulant se rendre compte des prix marchands de certains bois employés comme combustibles, a comparé les espèces et leurs poids relatifs, et il a trouvé que l'usage et la pratique avaient équilibré eux-mêmes la valeur réelle de chacune d'elles ; en sorte que si l'on représentait par 1,000 l'unité calorique de l'orme, du charme, du chêne, du peuplier, etc., etc., on retrouverait pour la même somme d'argent la même quantité de principes calorifiques dans les uns que dans les autres, d'où il faut conclure que malgré les différences qui existent non-seulement entre les variétés de bois, mais encore entre leur valeur spéciale, l'intérêt privé est arrivé naturellement à en niveler les prix, qui sont en réalité en raison du pouvoir calorifique de chaque bois.

ils sont imprégnés. Les bois résineux ont donc le double avantage d'être très-propres aux constructions exposées à l'humidité et en même temps d'être de bons combustibles.

Dans ces derniers temps on a fait servir le bois à la production du glucose, par conséquent de l'alcool.

M. Arnould réduit le bois en sciure grossière qu'il dessèche à 100°. Une fois refroidie, il l'humecte peu à peu avec de l'acide sulfurique concentré, en évitant une élévation de température. Il abandonne pendant 12 heures le mélange, et après il le broie jusqu'à ce que la masse, d'abord presque sèche, devienne assez liquide pour couler. Ce liquide étendu d'eau est porté à l'ébullition : l'acide est saturé par la craie, et la liqueur, après une filtration, est soumise à la fermentation ; enfin l'alcool est distillé par les procédés ordinaires.

M. Arnould prétend être parvenu, pour certaines fibres ligneuses, à rendre solubles 97 p. 100 de la matière employée.

1017. **Altérations du bois.** — Le bois, quelles qu'en soient la dureté et la compacité, subit tôt ou tard les effets des influences destructives de l'humidité et de l'air [1]. De tous les principes du bois, le principe azoté est celui qui contribue le plus à rendre efficaces ces influences. C'est lui qui, sous l'action de l'humidité de l'air, et peut-être aussi d'une certaine température, s'altère et joue le rôle, par rapport aux autres principes, d'un véritable ferment : il se manifeste alors un travail lent qui a pour effet de décomposer les matières neutres constitutives du bois.

C'est encore le principe azoté qui, servant de nourriture aux divers insectes, les attire sur le bois, qu'ils pénètrent et détériorent rapidement. Il y a plusieurs années, les *termites* se propagèrent avec une telle rapidité dans les ports de La Rochelle et de Rochefort, qu'en peu de temps des travaux considérables furent détruits. C'est surtout dans les pays où il n'y a pas d'hiver, que les insectes occasionnent les plus grands ravages. M. Boussingault raconte qu'à Popayan, dans l'Amérique méridionale, il est

[1] M. Melsens a montré qu'un objet en chêne neuf acquiert, par une courte exposition aux vapeurs ammoniacales humides, l'aspect qu'il acquerrait en restant exposé pendant longtemps à l'air.

Par cet artifice, on serait maître de donner un air de vétusté aux meubles et aux sculptures modernes.

Cette observation explique pourquoi dans les pauvres fermes on trouve des meubles en chêne d'une teinte si foncée qu'elle parait noire : il est évident que la cause en est due au voisinage des étables, à la malpropreté et à l'aérage défectueux.

difficile de rencontrer dans un bâtiment, même de construction récente, un morceau de charpente qui ne soit pas vermoulu. M. Quatrefages a proposé, pour détruire ces insectes, les fumigations de chlore ou de gaz acide sulfureux. Enfin, c'est encore par la même cause que diverses végétations cryptogamiques, se développant à la surface et jusque dans le centre des bois les plus résistants, occasionnent des dégâts aussi considérables que ceux produits par les insectes. On sait que le vaisseau *le Foudroyant* de 80 canons, lancé en 1798, dut être radoubé et refondu presque en entier en 1802. Les cryptogames l'avaient tellement envahi, qu'il était tombé en pourriture.

1018. **Humification du bois.** — On rencontre souvent de vieux arbres dont le tronc se décompose lentement à l'intérieur et finit par se réduire en une poudre d'un brun plus ou moins foncé. Quand cette décomposition est très-avancée, il suffit d'un choc un peu fort pour faire tomber une grande quantité de cette poudre.

L'analyse élémentaire, répétée sur différents échantillons, a fait voir que la composition de ce produit d'altération n'est pas constante ; l'analyse immédiate montre, de son côté, que ce produit est formé essentiellement de deux matières distinctes : l'une est du bois, qui, en éprouvant l'influence continuelle d'une lente combustion, se dénature et s'altère ; l'autre est le produit immédiat de cette altération.

Le bois en voie de décomposition, que l'on appelle *bois charbonneux*, est insoluble dans les alcalis : la matière en laquelle il se transforme, qu'on appelle *humus* ou *acide humique*, y est au contraire très-soluble.

La composition chimique de ces deux substances n'est point constante. On peut dire seulement que le *bois charbonneux* contient moins de carbone que l'*humus*, et que ce dernier, suivant M. Soubeiran, peut en contenir jusqu'à 55 p. 100.

Les formules déduites de différentes analyses faites sur plusieurs échantillons d'*humus*, accusent une composition représentée tantôt par de l'eau et du carbone, tantôt par ces mêmes principes, plus de l'hydrogène. On voit que l'acide humique, dont nous parlons, diffère des acides noirs que l'on tire du sucre par l'action des acides minéraux (773, *c*) et qui portent les noms d'acides *humique*, *ulmique*, *sacchulmique*.

En traitant donc par les alcalis ce que l'on appelle le bois altéré, on lui enlève la portion humique, et il reste une matière qui

continue à subir l'action de l'air et devient peu à peu soluble dans les alcalis.

L'acide humique ou l'humus est amorphe et noir : vu en masse, il a un aspect luisant ; il est insoluble dans l'eau ; il ne forme de sels solubles qu'avec les alcalis : expulsé de ses combinaisons par un acide, il s'unit à une faible portion de cet acide, et il acquiert alors une certaine solubilité dans l'alcool. Enfin, l'acide humique naturel renferme toujours de l'azote; dont la quantité s'élève quelquefois jusqu'à 2,5 p. 100 : cet azote doit appartenir en partie à du carbonate d'ammoniaque condensé dans les porés de l'acide lui-même.

Telle est l'altération spontanée que le bois éprouve sous l'influence de l'air libre.

CONSERVATION DU BOIS.

1019. **Conservation du bois par l'injection de liquides conservateurs.** — Puisque la cause principale de la détérioration du bois réside dans l'altération des principes azotés, toute substance qui rendra inaltérables ces derniers sera un agent conservateur du bois. Quelques composés, tels que le *tannin*, le *pyrolignite de fer*, le *sulfate de cuivre*, le *bichlorure de mercure*, le *chlorure de zinc*, agissent directement sur le principe azoté du bois, se combinent avec lui et le rendent imputrescible[1] ; d'autres, telles que les *matières grasses*, agissent mécaniquement et ne font que mettre le principe azoté à l'abri des causes détériorantes.

Depuis quelques années, on a pratiqué différents procédés de conservation qui ont tous donné des résultats satisfaisants : toutefois, si on les compare, on voit que certains d'entre eux doivent

[1] Le *taret* fait, sur les côtes d'Europe, des ravages considérables ; il occasionne particulièrement de grandes pertes dans les chantiers où l'on conserve sous l'eau les approvisionnements des bois destinés aux constructions navales.

Pour préserver ces approvisionnements des attaques des tarets, il faudrait, au lieu de laisser le bois dans les chantiers en pleine eau, l'emmagasiner dans les bassins. Pendant la durée de la ponte, on maintiendrait dans le liquide une proportion suffisante de sublimé corrosif, ou de toute autre substance dont l'action aura été reconnue pour être suffisamment énergique.

Suivant M. Quatrefages, un demi-kilogramme de bichlorure de mercure (sublimé corrosif) suffirait pour tuer tous les spermatozoïdes du taret contenus dans 20,000 mètres cubes d'eau de mer. Les sels de plomb et de cuivre, employés en plus grande proportion, pourraient remplacer le bichlorure de mercure, dont le prix est comparativement assez élevé.

l'emporter sur les autres. En effet, le procédé qui fait pénétrer l'agent conservateur dans les méats les plus déliés et dans les parties les plus compactes du bois doit être meilleur que celui par lequel l'agent conservateur n'arrive qu'aux parties les plus accessibles et les moins dures.

a. Avec le concours de l'aspiration vitale. M. le docteur Boucherie est le premier qui a eu l'idée d'injecter les bois pour mieux les conserver. Bien que les procédés qu'il a fait connaître ne soient pas des meilleurs, ils ont cependant le grand mérite d'avoir précédé tous les autres. C'est pour ce motif que nous allons en dire quelques mots. Tout d'abord M. le docteur Boucherie profita de l'aspiration vitale pour injecter le liquide préservateur dans les arbres sur pied, ou abattus. L'aubier, plus poreux que le cœur, s'en pénétrait facilement, tandis que le centre n'en était pas atteint.

Pour appliquer ce procédé, il suffit de faire à la base de l'arbre encore debout deux incisions laissant entre elles un intervalle de quelques centimètres, et de disposer alentour une bande de toile enduite de caoutchouc, recevant d'un tonneau, au moyen d'un tube, le liquide qui doit être aspiré.

b. Par déplacement. M. Boucherie s'est aussi servi d'un autre procédé dit *de déplacement*. Il consiste à placer dans une position presque horizontale l'arbre récemment abattu ; à entourer le tronc, près de son extrémité la plus large, d'un sac imperméable où l'on fait arriver le liquide préservateur à l'aide d'un tube partant d'un tonneau élevé et placé à proximité : la séve est chassée bientôt par le liquide qui s'introduit dans les conduits ouverts. De cette manière, les bois tendres s'injectent rapidement et d'une manière uniforme ; mais il n'en est pas ainsi pour les bois durs, dont l'aubier seul est promptement pénétré, tandis que le cœur ne l'est que très-peu et irrégulièrement.

On a beaucoup perfectionné ce procédé, pour les traverses des chemins de fer, en opérant de la manière suivante : on prend une pièce de bois ayant deux fois la longueur de ces traverses : on donne au milieu un trait de scie qui pénètre jusqu'à 3 ou 4 centimètres du côté opposé ; en soulevant, au moyen d'une cale et au milieu, la pièce de bois au-dessous de la portion ménagée, la fente s'ouvre ; si l'on en garnit les deux côtés verticaux avec une corde goudronnée, et que l'on ôte la cale, la corde fortement comprimée ferme hermétiquement les deux côtés et produit ainsi un petit réservoir étroit au milieu de la pièce de bois.

Il suffit alors de percer obliquement un trou de tarière qui pénètre jusqu'au réservoir, et d'y adapter un tube par où arrivera, sous une certaine pression, le liquide préservateur. Cet agent s'insinue dans les fibres et canaux et se rend peu à peu vers les deux extrémités.

On a observé que les bois injectés, toujours d'après le même procédé, ne sont plus aussi résistants qu'autrefois aux agents d'altération. D'après des expériences de M. Petitjean, il paraîtrait qu'on ne doit pas s'en prendre au procédé mais à la manière de l'appliquer.

Dans les chantiers, pendant toute la durée d'une campagne, le liquide ayant servi à la préparation du bois est recueilli dans un bassin, enrichi par l'addition de sulfate de cuivre en cristaux, puis élevé de nouveau dans les cuves pour repasser ensuite dans les billes mises en chantier. Il est évident que par cette méthode le liquide antiseptique renferme, il est vrai, toujours la même quantité de sulfate de cuivre, mais il renferme aussi des substances organiques azotées et des sels terreux et alcalins provenant des bois précédemment injectés. Or, M. Petitjean a constaté, que le liquide des bassins qui se trouve dans ces conditions, est très-altérable et s'enrichit assez promptement d'abondantes végétations, en même temps qu'il s'y forme un dépôt brun pulvérulent. Il est probable que ces substances de nature organique et minérale, contribuent, directement ou indirectement, à paralyser l'action du sulfate de cuivre et à solliciter l'altération du bois.

D'ailleurs, M. Koenig a montré que le sulfate de cuivre enlève au bois une matière azotée, qui joue le rôle de ferment et qui se trouve dans la dissolution cuivrique surabondante, tandis qu'il se forme du *résinate de cuivre* qui bouche les pores du bois; M. Weltz a trouvé de son côté que le sulfate de cuivre qui se fixe dans le bois, se décompose en cuivre métallique et en acide sulfurique; ce dernier charbonne le bois, et c'est grâce à cette couche de charbon que le bois résiste à l'action de l'humidité.

En résumé, voici ce qui se passe quand un bois éprouve convenablement l'action du sulfate de cuivre.

1° Des matières albuminoïdes sont enlevées par la dissolution de cuivre.

2° Les pores du bois se trouvent partiellement bouchés par du résinate de cuivre, et plus tard par du cuivre métallique.

3° Le bois se recouvre d'une nouvelle couche préservatrice de matière charbonneuse.

La preuve la plus péremptoire que les bois deviennent imperméables, grâce à l'action du sulfate de cuivre (si tant est que cette action ne soit pas entravée ou paralysée), on la trouve dans la mine de cuivre de Riotinto (Espagne), qui date des premières années de l'ère chrétienne. Les bois qui en soutiennent les galeries sont en parfait état de conservation ; seulement ils sont charbonnés, circonstance qui s'explique par la quantité de sulfate de cuivre cristallisé et de cuivre métallique qui les recouvrent ; et cependant l'âge de ces bois est de 1800 ans environ.

c. Avec le concours du vide et de la pression. Depuis nombre d'années M. Payne, en Angleterre, en réalisant sur une grande échelle une idée de M. Bréant, prépare d'excellents bois en les pénétrant jusqu'au cœur par des liquides conservateurs qui y sont poussés sous l'action successive du vide et de la pression. Ce procédé, d'origine française, après avoir pérégriné à l'étranger, est rentré enfin dans son pays natal, et nous allons en donner une idée d'après ce que pratiquent MM. Légé et Fleury Péronnet.

L'appareil se compose :

1° D'un cylindre en cuivre de 11^m,50 de longueur et de 1^m,60 de diamètre, terminé, d'un bout par une calotte, et de l'autre bout par une cornière contre laquelle vient se fixer, par des mâchoires à vis de pression, un fond légèrement bombé ; 2° de petits chariots roulants, avec essieux et roues en cuivre, sur lesquels on charge les bois à préparer pour les amener dans l'intérieur de l'appareil ; 3° d'une locomobile de la force de 10 à 12 chevaux, servant de générateur de vapeur et de moteur.

Les opérations sont conduites de la manière suivante :

La chaudière de la locomobile est mise en communication avec le cylindre préparateur, de manière à le faire traverser dans toute sa longueur par un courant de vapeur, auquel un robinet placé à l'extrémité de l'appareil donne issue dans l'air. Cette opération, qui dure environ un quart d'heure, a pour but d'échauffer sensiblement les pièces de bois pour en faire sortir une partie des fluides qu'elles contiennent.

Dès que la vapeur sort sans entraîner de matières étrangères, on ferme le robinet et on met le cylindre en communication avec un condenseur dans lequel on fait arriver un courant d'eau froide, qu'on évacue avec une des pompes à air placées sur la

locomobile ; on interrompt la circulation d'eau, puis on fait le vide et on le maintient 15 minutes environ à la pression de 0^m,09 à 0^m,10 de mercure.

C'est alors seulement qu'on ouvre le robinet de la conduite qui fait communiquer le cylindre avec la dissolution de sulfate de cuivre. Cette dissolution à 2/100, et qui est à 40 ou 50°, s'introduit naturellement dans le cylindre, dont on complète le remplissage par une pompe foulante. On fait agir cette pompe jusqu'à ce que la pression s'élève et se maintienne à 10 atmosphères. Cette partie de l'opération dure une demi-heure environ, après quoi il ne reste plus qu'à ouvrir le cylindre pour retirer les chariots, après un temps qui varie suivant les essences.

Pour bien comprendre les avantages de ce procédé, il faut connaître quelles conditions doivent remplir les bois qui y sont soumis.

Les bois doivent être sains, bien droits, sans trace de pourriture, de gélivure ou de roulure, car le liquide conservateur suivrait le chemin le plus facile et passerait par les fentes sans pénétrer le bois.

Les arbres abattus entre décembre et mars doivent être mis en préparation du commencement de ce dernier mois à la fin de mai, et ceux coupés de mars en décembre doivent être injectés dans les quinze jours qui suivent l'abatage.

Les branches et la tête des arbres doivent être rognées aussitôt après la coupe de l'arbre.

Il faut laisser à chaque bout des pièces une longueur d'au moins 0^m,10, en sus de celle que doit avoir la pièce à préparer, afin de pouvoir la rafraîchir au moment de la mise en préparation.

La culée de l'arbre et la portion de la tête trop petite pour servir ne doivent être coupées qu'au moment où ces pièces vont être enlevées pour être mises en chantier.

La durée de la préparation est de 48 à 60 heures pour les bois de dimensions moyennes, et appartenant à des essences telles que le charme, le hêtre, le bouleau, le platane et le sycomore. Il faut de 60 à 80 et quelquefois 100 heures pour préparer les bois de hêtre de 0^m,60 à 0^m,80 de diamètre et de 2^m,50 à 2^m,70 de longueur.

On admet généralement que la durée de la préparation varie, pour la même essence, en raison du carré des longueurs et en raison directe du diamètre.

Le bois à cœur, comme le chêne, l'orme, le merisier, toutes

les espèces de peuplier, les bois résineux, l'acacia, sont plus longs à préparer ; ils demandent de cinq à huit jours.

La préparation des bois en vase clos a sur le procédé de M. le docteur Boucherie les avantages suivants :

1° Le temps écoulé entre l'abatage et la mise en préparation n'a pas d'influence sensible sur la pénétration du liquide conservateur.

2° Les bois équarris se préparent aussi bien que les bois en grume.

3° Dans la préparation d'après la méthode Boucherie, le cœur des bois durs n'est jamais pénétré. Dans les procédés que nous venons de décrire, les parties du cœur mises à nu par le débitage se trouvent imprégnées sur une profondeur faible à la vérité, mais suffisante pour former une enveloppe conservatrice.

d. Par l'huile de goudron. En Angleterre, on fait aussi usage d'un moyen de conservation proposé par M. Béthel, et qui consiste à injecter dans le bois le produit de la distillation du goudron de houille.

Voici comment s'exprime M. Clift de Birmingham pour expliquer l'action conservatrice de ce produit igné : « Si l'on plonge « une pièce de bois dans le produit de la distillation du goudron « de houille, la naphtaline coagule l'albumine du bois, et en « prévient ainsi la décomposition putride : l'huile bitumineuse, « pénétrant dans tous les tubes capillaires, cuirasse hermétiquement la fibre ligneuse et ferme ainsi de tous côtés les pores, qui se trouvent abrités à la fois et de l'air et de l'eau. »

Nous ne comprenons pas la préférence que M. Clift donne à la naphtaline, comme si la créosote et l'acide phénique qui se trouvent dans l'huile de goudron n'étaient pas des antiseptiques très-puissants.

Cette méthode préservatrice des bois est pratiquée en Angleterre sur plusieurs chemins de fer depuis un grand nombre d'années.

Non-seulement l'huile de goudron donne de la valeur à un bois que la décomposition aurait déjà atteint, mais elle le préserve aussi de l'attaque des insectes xylophages dans les travaux des constructions maritimes.

M. Béthel a deux procédés pour préparer les bois de construction. Le premier consiste à placer la pièce dans un fort cylindre en fer, et à opérer ensuite le vide au moyen d'une machine pneumatique ; l'huile de goudron est alors introduite dans le cy-

lindre, et foulée par une colonne d'air que pousse le piston d'une pompe.

Le deuxième moyen consiste à placer le bois dans une chambre à air chaud communiquant avec le foyer, et à faire passer au travers des pièces les produits de la combustion. Non-seulement le bois sèche ainsi rapidement, mais il s'imprègne encore des produits pyrogénés donnés par le combustible employé à chauffer la chambre. Les pièces de bois ainsi desséchées sont plongées dans un bain d'huile de goudron. Ce dernier moyen dispense de l'emploi d'une pompe ou d'une machine à vapeur [1].

e. Par des liquides colorants. Si les liquides préservateurs étaient naturellement colorés, ou bien s'ils pouvaient produire des colorations en agissant sur les principes propres au bois, on conçoit que, tout en rendant celui-ci inaltérable, ils lui donneraient des qualités dont les arts de luxe pourraient profiter. C'est ainsi, par exemple, que le *platane*, injecté avec du pyrolignite de fer, prend des teintes très-recherchées dans l'ébénisterie.

La conservation, et tout à la fois la coloration des bois, sont devenues dans ces dernières années, grâce aux travaux de M. Boucherie, une véritable industrie pour la France. Ainsi, avec de l'azotate de cuivre et de la teinture de campêche, ou de la teinture de tournesol, on obtient des bois nuancés de *bleu* : la dissolution d'acétate de cuivre sert aux nuances *vertes* ; l'injection successive d'une teinture de noix de galle et d'une dissolution de sulfate de fer produit le *noir* ; les teintures appliquées

1 Si les bois injectés ont été d'une grande utilité dans les constructions exposées à l'air, à l'humidité et même dans celles qui se trouvent plongées dans l'eau douce, il n'en a pas été de même jusqu'à présent pour les travaux à la mer. D'après de longues observations de David Stevenson, le *limnoria terebrans* attaque toute sorte de bois injecté même ceux qui le sont avec le bichlorure de mercure et avec la créosote.

M. Stevenson estime que, dans les travaux à la mer, le bois injecté n'est préservé de l'attaque des insectes que tant qu'il conserve intact l'enduit extérieur qui recouvre sa surface. Lorsque, par suite du frottement des eaux, cet enduit vient à disparaître et à mettre à nu la matière fibreuse, alors, qu'il soit injecté ou non, le bois ne tarde pas à être perforé par l'insecte qui cherche à y établir sa demeure.

On conçoit que si le *limnoria terebrans* se comporte vis-à-vis du bois comme les pholades se comportent vis-à-vis de la pierre ; si le bois ne sert pas de nourriture à l'insecte, on conçoit déjà que la présence de matières même vénéneuses soit inutile ; mais d'un autre côté l'insecte se nourrirait-il du bois qu'il creuse, ainsi que le prétend le docteur Coldstream, rien ne prouve que les substances préservatrices employées jusqu'à ce jour soient des poisons pour le *limnoria terebrans*, car M. Attfield a démontré que certaines acaries se nourrissent de strychnine, de morphine et d'autres substances aussi toxiques. Ce qui est vrai pour quelques acaries pourrait être également vrai pour d'autres insectes.

depuis longtemps aux étoffes (rocou, garance, orseille, etc., etc.) donnent les nuances diverses de *rouge* ou de *violet*; et, pour compléter l'assortiment, on a même imaginé de décolorer le bois (principalement le bois tendre), en le soumettant à un véritable *blanchiment intérieur*. A cet effet, on y injecte successivement une dissolution de soude à 1/4 de degré, de l'eau, de l'hypochlorite de chaux, enfin de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Nous venons de voir les effets de l'action de l'air sur le bois ; passons aux effets de l'action de la chaleur.

1020. **Action de la chaleur sur le bois.** — Le bois chauffé en présence de l'air commence à s'altérer vers 150°. A mesure que la température s'élève, sa décomposition devient plus profonde, et les produits, généralement gazeux, s'enflamment, se dispersent, et il ne reste plus que de la cendre.

Si le bois est chauffé de telle façon que l'air n'arrive pas librement à sa surface, les phénomènes sont différents. Dès qu'il commence à s'altérer, il brunit : plus la chaleur s'élève, plus il diminue de poids. Les produits sont en partie liquides, en partie gazeux, et, lorsque la décomposition est terminée, on lui trouve encore sa forme primitive; mais alors le bois s'est carbonisé [1].

Lorsqu'on chauffe 200 grammes environ de bois d'essence variée (aulne, chêne, abricotier) dans un appareil distillatoire à 320°, et qu'on maintient cette température jusqu'à ce que toute distillation de liquides et de gaz ait cessé (en moyenne 6 heures), on obtient, comme produit fixe, une matière noire qui a toutes les

[1] Cagniard-Latour fit connaître, en 1838, à la Société philomatique une expérience de grillage faite sur du bois de peuplier sec, renfermé dans un tube en verre soudé aux deux extrémités. En 1850, il communiqua des expériences semblables faites sur des bois de chêne, de sycomore, de bouleau et de buis taillés en petits cylindres. Voici les phénomènes qui furent observés : dès que la température arriva à 360°, tous les échantillons prirent une couleur brune, et bientôt après ils se convertirent en un *liquide noir très-coulant*, qui ne tarda pas à s'épaissir en bouillonnant, et à se concréter. A l'ouverture des tubes refroidis, il se dégagea beaucoup de gaz, dont la moitié du volume était soluble dans l'eau, tandis que l'autre moitié brûlait facilement, mais sans éclat. La matière charbonneuse était luisante et à cassure vitreuse ; chauffée au rouge en présence de l'air, elle brûlait avec une flamme assez brillante.

D'après le volume du gaz comprimé, Cagniard-Latour pensa que, dans certains cas, les tubes avaient pu supporter une pression intérieure de 100 atmosphères. Ce savant vit dans ces faits une indication du mode d'après lequel a pu se former la houille : *haute température et haute pression;* mais M. Violette, qui a constaté l'exactitude de ces expériences, a constaté également que la prétendue houille renferme 27 p. 100 d'oxygène. *Donc ce n'est pas de la houille.*

apparences du charbon de bois. Mais çe charbon est très-altérable par les solutions alcalines ; il suffit, pour l'attaquer, d'une eau contenant quelques millièmes de carbonate alcalin, pourvu *qu'il y ait intervention d'air.*

Si l'on fait bouillir à l'abri de l'air pendant des heures entières du charbon avec une lessive alcaline, celle-ci ne se colorera point : il n'en sera pas de même, si l'ébullition a lieu dans un matras à col ouvert.

Si le même charbon est introduit et maintenu dans de la potasse caustique et en fusion, durant 25 à 30 minutes, il se dissoudra ensuite en partie dans l'eau bouillante qu'il colorera en noir foncé, et en répétant ce traitement deux ou trois fois, le charbon se trouve entièrement ou presque entièrement converti en une matière noire, acide, insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis.

En résumé, le charbon obtenu à + 320° représente un résidu organique susceptible de se transformer, sous l'influence de l'air et des alcalis, en un produit humique.

Le bois chauffé au rouge donne un charbon qui n'a rien de commun avec le précédent. (MILLON.)

Le bois ordinaire contient en moyenne 50 p. 100 de charbon. Dans les arts, il n'en produit que 16 à 17 1/2 p. 100, parce que, sans nécessité, la température à laquelle on l'expose est trop élevé. Le fabricant de charbon ignore qu'une chaleur de 350° est suffisante pour la carbonisation. Cela est facile à vérifier, en introduisant un peu de bois dans une cornue où bout du mercure. D'ailleurs, l'inflammabilité du charbon est en raison inverse de la température à laquelle il a été fabriqué. Tandis que le charbon préparé à 350° prend feu dans l'air à cette même température, celui qui a été chauffé à 1000 ou 1500° ne prend feu qu'à la température du rouge. Si le charbon subit la température de la fusion du platine, il se *métallise*, ne brûle guère dans les foyers ordinaires et n'est apte alors qu'à l'expérience de la lumière électrique, pour laquelle le charbon préparé à 1500° est supérieur au *charbon des cornues.*

Toutes les espèces de bois ne donnent pas le même produit en charbon. L'ébénier et le marronnier, qui, chauffés à 300°, laissent l'un 30, l'autre 52 p. 100 de charbon, représentent les deux extrêmes des rendements. Ces différences se lient à la richesse en carbone du charbon obtenu, richesse qui varie de 76 à 52.

Une industrie se rattache directement à la décomposition ignée du bois : la *fabrication du charbon*. Nous allons y jeter un coup d'œil rapide.

FABRICATION DU CHARBON.

Tous les procédés au moyen desquels on opère la transformation du bois en charbon peuvent se diviser en deux classes. La première comprend les procédés de carbonisation par simple distillation et par combustion.

Si l'on introduit dans une cornue des éclats de bois, puis qu'on chauffe cette cornue, évidemment le bois se décomposera en vertu de la chaleur qui lui est appliquée, et les produits de sa décomposition se rendront dans l'air. On obtiendra encore le même résultat si l'on renferme le bois dans une chambre ayant des issues pour les produits liquides et gazeux (procédé de M. Schwartz), et si l'on y fait arriver la flamme engendrée dans des foyers extérieurs; ou bien encore, si au moyen de la *vapeur* on chauffe fortement du bois contenu dans des cylindres (procédé de M. Violette) [1], Dans ces différents cas le bois se décompose, parce que chacun de ses principes immédiats éprouve, à un certain degré de température, une altération qui donne naissance à un produit pyrogéné fixe, à un produit pyrogéné volatil et à un dégagement de gaz : pour chaque température, il s'établit un certain équilibre ; la chaleur augmentant, l'équilibre est détruit, et il se forme de nouveaux produits pyrogénés, les uns fixes, les autres volatils, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus que du charbon. Si une portion de cet élément disparaît sous une forme quelconque, ce n'est donc pas par l'action de l'oxygène de l'air ; il n'y a pas combustion dans l'acception ordinaire du mot, et l'oxygène que l'on trouve dans les produits faisait partie du bois lui-même.

Il en est autrement lorsqu'on suit les méthodes comprises dans la seconde classe. Ici on laisse arriver, au milieu de la masse du bois à carboniser, une certaine quantité d'air, de manière à brûler une partie du combustible pour distiller l'autre. Dans ce cas, la somme des produits ne peut pas être la même que celle qui provient des procédés compris dans la première

[1] Pour les détails des procédés de M. Schwartz, voir le *Dictionnaire des arts et manufactures*, page 596 ; pour le procédé de M. Violette, voir les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII, p. 475, 3e série.

classe : la perte du bois augmente, et par conséquent le rendement du charbon diminue.

Cependant les procédés de carbonisation, généralement pratiqués dans l'industrie, sont compris dans la seconde classe ; et ce qui est à remarquer, c'est que les procédés les plus suivis sont précisément ceux qui ne donnent pour produit que le charbon, et laissent perdre tous les autres. Ce qui prouve une fois de plus que, dans la pratique, la réussite dépend d'un concours de circonstances qui ne relèvent point de la théorie.

Nous fixerons d'abord notre attention sur les procédés compris dans la seconde classe, parce qu'ils sont les plus usuels.

1021. **Procédé ordinaire pour la fabrication du charbon.** — Les procédés industriels de carbonisation, ou du moins ceux qui servent à faire la plus grande partie du charbon, portent le nom de *procédés des forêts*. Il y a l'*ancien* et le *nouveau*. L'ancien est principalement pratiqué pour les bois résineux, et dans les pays de montagnes où il est difficile de trouver des abris convenables.

Sur une aire légèrement inclinée, formée de terre et de fraisil[1], on construit avec du bois un tas de forme rectangulaire (*fig.* 239).

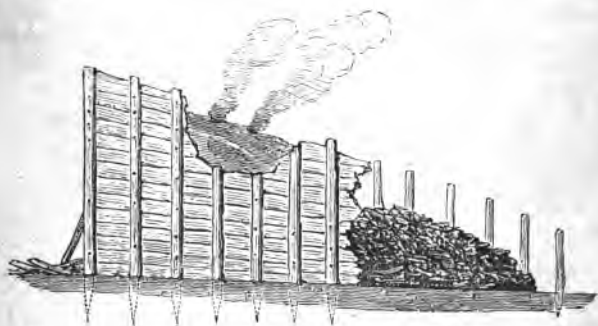


Fig. 239. — Carbonisation du bois par l'ancien procédé dit des forêts.

La largeur du tas varie entre 2 à 3 mètres, et la longueur entre 12 et 13. Des pieux sont enfoncés verticalement en terre, tout alentour de l'aire, environ à $0^{m},50$ de distance des brèches de bois. Des planches adossées contre ces pieux servent à main-

[1] Le fraisil est un mélange de poussier de charbon et de terres calcinées.

tenir la couverture de fraisil qui enveloppe latéralement les faces verticales du tas. L'élévation de ce dernier va en croissant depuis la partie antérieure, où elle n'est que de 0m,60, jusqu'à l'extrémité postérieure, où elle est de 5 mètres ; de sorte que la face supérieure représente un plan incliné à l'horizon de 15 à 20° : elle est également recouverte de fraisil, ou bien de terre et de gazon.

On allume le tas à la partie antérieure. Aussitôt que l'on voit sortir la flamme à travers la couverture, on ferme le trou qui avait servi à allumer, et on en perce, dans la couverture, toujours vers le commencement du tas, trois ou quatre de 2 à 3 centimètres de diamètre. On les laisse ouverts jusqu'à ce que la fumée noire et épaisse, qui s'en dégage d'abord, ait fait place à une fumée légère d'une teinte bleuâtre ; alors on bouche ces trous, puis on en ouvre d'autres un peu plus loin, tant sur les côtés du tas que sur le dessus, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait atteint la tête ou l'extrémité opposée.

Par le *nouveau procédé des forêts*, on carbonise le bois disposé en meules. Sur une aire bien battue on construit, avec trois ou quatre grosses bûches, une espèce de cheminée de 0m,25 à 0m,30 de largeur : autour de cette cheminée on range le bois debout, et sur trois étages superposés ; les diamètres de ces étages doivent diminuer successivement de manière à former un tronc de cône posé sur sa large base : autour de la base se trouveront des *évents d'admission*, espacés d'environ 0m,60, et qu'on laissera ouverts pendant toute la durée de la carbonisation. On couvre la meule de fraisil, et on y met le feu, en jetant dans la cheminée du charbon embrasé et du menu bois. La cheminée reste ouverte pendant un certain temps, afin que tout le centre du tas entre en ignition. Quand la combustion est suffisamment active à l'intérieur, on bouche la cheminée, puis, après quelque temps, on commence à percer dans la couverture, à partir du sommet, des *évents de dégagement*. Il en sort d'abord des fumées blanches et épaisses ; lorsqu'elles deviennent peu abondantes, d'un bleu clair et presque transparentes, c'est un signe que la carbonisation est achevée dans cette zone : alors on bouche les évents et on en pratique d'autres à 0m,20, ou à 0m,50 au-dessous des précédents : les derniers ouverts seront à leur tour bouchés dès que les mêmes phénomènes s'y seront manifestés ; on continue ainsi jusqu'à ce que les *évents de dégagement* soient arrivés près des *évents d'admission*. On ferme alors

tous les orifices, puis on recouvre la meule avec une couche de terre humide, qu'on arrose au besoin et qu'on laisse refroidir pendant 24 heures.

Les meules ont ordinairement à leur base un diamètre de 4 à 6 mètres et contiennent 40 à 50 stères de bois (*fig*. 240).



Fig. 240. — Carbonisation du bois par le nouveau procédé dit des forêts.

La théorie de la carbonisation par le procédé des forêts a été donnée par Ebelmen. Ce savant a reconnu que l'oxygène de l'air qui pénètre dans la meule par les évents d'admission se change complétement en acide carbonique sans mélange d'oxyde de carbone, et qu'il porte en entier son action sur le charbon déjà formé, en sorte que cette action étant nulle sur les produits de la distillation du bois, celle-ci s'opère de la même manière qu'en vase clos. Si l'on démolit une meule en partie carbonisée, on trouve que la surface de séparation entre le charbon formé et le bois non carbonisé est celle d'un tronc de cône renversé ayant le même axe et la même hauteur que la meule, et dont l'angle augmente à mesure que la carbonisation avance.

Pour concevoir que l'oxygène de l'air se change seulement en acide carbonique, il faut admettre que l'air ne traverse pas une épaisseur un peu considérable de charbon incandescent et que la combustion a lieu à la surface de séparation entre le charbon produit et le bois non carbonisé.

Le refroidissement dû à l'absorption de chaleur latente produite par la distillation du bois s'oppose à ce que l'acide carbonique, premier produit de la combustion, se change en oxyde de carbone. On sait que cette transformation a besoin, pour s'effectuer, d'une température élevée.

Les produits de la distillation du bois renfermant une proportion considérable de gaz peu ou point combustibles, dont le calorique spécifique est trop fort pour qu'ils puissent facilement s'enflammer, on conçoit que, dans la carbonisation en meules, l'oxygène de l'air se porte sur le charbon déjà formé plutôt que sur les produits de la distillation.

Tout ce que nous venons de dire sur la méthode des meules s'applique aux autres méthodes dans lesquelles on sacrifie une partie du combustible pour distiller l'autre.

La fabrication du charbon implique celle de l'*acide pyroligneux* ou *vinaigre de bois* (*acide acétique*) dont nous avons déjà parlé (856).

Le procédé des forêts ne se prête pas à la fabrication de cet acide, car on n'y recueille que le résidu de la distillation, c'est-à-dire le charbon. Les autres méthodes, que nous avons à peine signalées, parce qu'elles sont peu suivies, sont caractérisées, au contraire, par cette circonstance que l'on y recueille non-seulement le résidu (le charbon), mais encore la plupart des produits, dont le plus important est l'*acide pyroligneux*. Aussi y a-t-il des fabriques où l'on se préoccupe moins de la production du charbon que de celle de l'acide.

Indépendamment de l'acide acétique, le bois, en distillant, donne un produit pyrogéné, le *goudron* que nous ne pouvons pas le passer sous silence.

RÉSUMÉ.

1012 *bis.* On admet que tous les tissus, qui constituent le bois, et que tous les organes végétaux sont de la *cellulose* plus ou moins incrustée de différentes substances dont l'ensemble a été dénommé *célustase*.

1013 à 1015. D'après les expériences de M. Frémy, la célustase n'existe pas, et si quelques tissus sont de la cellulose proprement dite, les autres, une fois débarrassés des impuretés accidentelles qui les accompagnent, présentent bien la composition de la cellulose, mais ils en diffèrent par des caractères chimiques bien tranchés. Pour M. Frémy, les *vaisseaux ligneux* (vasculose), la *substance utriculaire* ou *cellulaire* (paracellulose) et les *fibres ligneuses* (fibrose) sont des isomères de la cellulose. La *cuticule* (cutine) s'approche de la nature des corps gras ; le liége a une composition distincte et toute particulière. Enfin, la véritable cellulose, on la trouve principalement dans les fibres corticales, dans le coton et le périsperme du *phytéléphas*.

1016. Les propriétés du bois varient suivant les espèces ; aussi divise-t-on les bois en bois *blanc*, bois *dur*, bois *de travail* et bois *résineux*. A

chaque dénomination se rattachent des idées de propriétés et d'applications différentes.

1017. Le bois finit tôt ou tard par s'altérer, et les principes azotés qu'il renferme sont une cause déterminante de son altération.

1018. En s'altérant, le bois s'*humifie* et devient par cela même de plus en plus riche en carbone. L'*acide humique* représente son dernier degré d'humification.

1019. On conserve le bois en l'injectant de liquides antiseptiques qui en coagulent les principes azotés et paralysent ainsi les principales causes de l'altération. On peut injecter le bois, soit en profitant de l'*aspiration vitale* du bois même, soit par *déplacement*, enfin par le concours du *vide* et de la *pression*.

1020. Le bois commence à s'altérer à 150°, et devient *charbon* à 350°. A cette température, il pourrait fournir 50 0/0 de charbon ; s'il n'en rend que 16 à 18 p. 100, c'est qu'on le chauffe trop. L'inflammabilité du charbon est en raison inverse de la chaleur qu'il a subie lors de sa fabrication. S'il a été chauffé jusqu'à la température de la fusion du platine, il s'est *métallisé* et ne peut plus servir comme combustible dans nos foyers ordinaires.

1021. Le procédé le plus ordinaire pour la fabrication du charbon est fondé sur la combustion d'une partie du bois dont la chaleur dégagée sert à distiller l'autre partie. Ce procédé porte le nom de *procédé des forêts*.

LXVI[e] LEÇON

PRODUITS DU GOUDRON DE BOIS.
ALTÉRATION DU BOIS EN TERRE. — DIFFÉRENTS COMBUSTIBLES. — GAZ A ÉCLAIRAGE.
PRODUITS DU GOUDRON DE LA HOUILLE. — BITUMES.

SOMMAIRE. — 1022. Extraction et propriétés de la *paraffine*. — 1023. Propriétés et préparation de la *créosote*. — 1024. *Terreau*. — *Humus*. Leurs propriétés. — 1025. *Tourbe*. Son utilisation. *Lignites*. — 1026. *Houilles* ou charbons de terre. — *Anthracites* et *bitumes*. — 1027. Classification des houilles considérées comme combustibles. — 1028. Carbonisation de la houille. — FABRICATION DU GAZ D'ÉCLAIRAGE. — 1029. Procédé de préparation du gaz d'éclairage. — 1029 *bis*. Principales causes de l'odeur du gaz à éclairage. — UTILISATION DU GOUDRON DE HOUILLE. — 1030. Principaux produits tirés du goudron de houille. — 1030 *bis*. Propriétés et préparation du *phénol*. — 1031. Préparation et propriétés de l'*acide carbazotique*. — 1032. Préparation et propriétés de la *naphtaline*. — 1033. Préparation et propriétés de la *benzine*. — 1034. Constitution de la benzine. Corrélation des points d'ébullition de ce corps et de ses homologues. — BITUMES. — 1035. *Bitumes lignitiques*. — 1036. *Bitumes houillers*. *Pétrole*. *Naphte*. *Asphalte*. — RÉSUMÉ.

Bien que l'acide pyroligneux soit le plus important de tous les produits de la distillation du bois, cependant le *goudron* n'est pas sans intérêt : au contraire, dans ces derniers temps il en a acquis un très-grand par les qualités antiseptiques et curatives qu'il communique à la poudre de MM. Corne et Demeaux, poudre composée, comme on sait, de 100 de plâtre et de 1 à 2 de goudron. Indépendamment de son emploi comme moyen préservateur, il est la source d'une multitude de substances, parmi lesquelles il en est deux, la *paraffine* et la *créosote*, qui doivent fixer notre attention.

PARAFFINE.

1022. **Extraction et propriétés de la paraffine.** — Pour extraire la paraffine, on distille le goudron, qui donne des liquides de différentes densités; on prend le plus dense pour le distiller plusieurs fois successivement et le mêler ensuite, par petites portions, avec la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré : le mélange noircit, s'échauffe et dégage de l'acide

sulfureux ; on l'abandonne au repos pendant 12 heures et à la température de 50°. Au bout de ce temps on trouve à la surface un liquide incolore formé de paraffine impure fondue ; on laisse refroidir, on enlève la paraffine figée, on l'écrase, on la lave, on la presse entre des feuilles de papier sans colle, enfin on la fait cristalliser dans l'alcool. (REICHENBACH.)

On obtient aussi une grande quantité de paraffine en distillant de la *cire fossile de Moldavie* (ozokérite), ou bien en distillant un mélange de cire et de chaux : le produit huileux de la distillation se solidifiant par le refroidissement est exprimé et traité par l'alcool. Laurent en a tiré des schistes bitumineux qui sont devenus aujourd'hui, pour l'industrie, une des sources les plus abondantes de paraffine.

La paraffine cristallise en belles lames nacrées, fusibles vers 43°,5 si elle est tirée de l'huile de goudron ; à 62° (BRODIE), ou à 52°,5 (ETTLING), ou à 47°,8 (LARRY), si elle est tirée de la cire ; enfin à 33°, si elle provient des huiles des schistes bitumineux d'Autun : elle a le toucher gras, n'a ni odeur ni saveur, bout entre 370° et 380° et brûle avec une belle flamme blanche : elle se dissout dans 28 1/2 parties d'alcool bouillant, d'où elle se dépose presque en entier par le refroidissement. C'est à son indifférence pour les autres corps qu'elle doit son nom : en effet, l'acide sulfurique concentré (pourvu que la température ne dépasse pas 100°), l'acide azotique ordinaire, les alcalis, c'est-à-dire les corps les plus énergiques, ne l'attaquent point. Cependant, le chlore agit par substitution sur la paraffine et la fait passer à l'état d'un corps chloré et cristallisable. L'action prolongée de l'acide azotique concentré et chaud donne différents produits oxydés, parmi lesquels on remarque les acides *butyrique* et *succinique* (FILLIPUZZI), les mêmes acides que fournissent, dans les mêmes circonstances, les carbures d'hydrogène dérivés des corps gras.

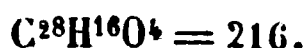
Les différents points de fusion qui ont été attribués à la paraffine prouvent que ce corps est un mélange de différentes espèces isomériques avec le gaz oléifiant C^4H^4.

Une pierre météorique tombée au Cap, en Afrique, en 1838, et une autre pierre tombée en 1857 à Kaba, en Hongrie, ont donné à M. Wöhler, qui les a analysées, une substance très-semblable à la paraffine. Ces pierres renferment aussi du charbon, ce qui pourrait faire présumer qu'elles ont appartenu à une planète où se trouvaient des végétaux.

Avec la paraffine, on fait des bougies d'excellente qualité et qui peuvent remplacer celles qui sont faites avec du blanc de baleine, dont le prix est très-élevé.

La *paraffine* est très-utile dans les laboratoires pour empêcher l'adhérence quelquefois invincible des bouchons à l'émeri des flacons à lessive caustique. En général on graisse les bouchons, mais le graissage est un remède peu sûr, sans compter qu'il introduit des acides gras dans la lessive : or, la *paraffine* convient sous tous les rapports, d'une part parce que la lessive est sans action sur elle, et de l'autre parce qu'elle lubrifie parfaitement les surfaces en contact [1].

CRÉOSOTE.



$C^{28}H^{16}O^{4} = 216.$

1023. **Propriétés et préparation de la créosote.** — Ce que l'on vend dans le commerce sous le nom de *créosote* n'est souvent que du phénol impur; mais la véritable créosote, extraite du goudron de bois par M. Reichenbach, a des caractères qui la séparent nettement de ce composé.

La créosote est un liquide huileux, incolore, d'une odeur pénétrante semblable à celle de la viande fumée : sa saveur est très-âcre, et sa densité est 1,037 à la température de 20°. Elle cautérise les tissus organiques et coagule l'albumine. C'est probablement à cette dernière propriété qu'elle doit son pouvoir antiseptique. Elle bout vers 203°.

La créosote est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le naphte, l'éther acétique, l'ammoniaque et la dissolution de potasse. Elle dissout

[1] La paraffine peut remplacer l'huile pour les distillations à haute température, et elle présente l'avantage de ne point répandre d'odeur ni de s'altérer.

Le papier à filtre trempé dans la paraffine endure l'action de l'acide sulfurique pendant des semaines. Donc la paraffine peut servir d'enduit protecteur aux étiquettes en papier des flacons à acides. Un flacon en verre enduit à l'intérieur de paraffine peut contenir de l'acide fluorhydrique puisque ce composé ne l'attaque pas.

Un fruit couvert de paraffine se conserve longtemps.

Quand on attaque un minerai de fer contenant du protoxyde de fer, il faut prendre de grandes précautions et opérer même à l'abri de l'air pour ne pas suroxyder le protoxyde. Si l'on introduit dans le ballon où l'on veut faire l'attaque, quelques morceaux de paraffine, celle-ci fond et forme une couche qui empêche l'action de l'air, de façon que l'attaque a lieu, pour ainsi dire, dans le vide. Quand on voudra ensuite traiter la liqueur par le permanganate de potasse, la présence de la paraffine solide ne présentera aucun obstacle. (M. VOGEL.)

le soufre, le phosphore, les acides organiques solides les plus ordinaires, les corps gras, les résines et les matières colorantes.

Sous l'action du brome, la créosote peut perdre la moitié de son hydrogène et se convertir en un corps cristallisé.

(DEVILLE.)

L'azotate d'argent se réduit à chaud par la créosote, en produisant un beau miroir métallique. Si l'on fait tomber goutte à goutte de la créosote sur de l'oxyde d'argent récemment précipité, elle s'enflamme et produit une explosion.

C'est probablement à la présence de la créosote que l'eau de goudron, l'acide pyroligneux et le plâtre goudronné de MM. Corne et Demeaux doivent leurs propriétés antiseptiques.

La créosote est employée en médecine contre la carie des dents, comme hémostatique, et surtout dans le traitement de certains ulcères et même du cancer du sein. On a aussi employé la créosote, mêlée à de la vapeur d'eau, sous forme de fumigations, pour les suppurations de la trachée-artère et des bronches.

Pour préparer la créosote, on distille l'huile de goudron de bois, et on recueille seulement les parties plus denses que l'eau. On lave celles-ci avec du carbonate de soude, et on les soumet de nouveau à une autre distillation, dont on ne conserve que les produits pesants qu'on dissoudra ensuite dans de la potasse caustique d'une densité de 1,12. La réaction s'opère avec dégagement de chaleur et la potasse dissout toute la créosote, tandis que les huiles hydrocarburées restent en grande partie à l'état insoluble. Après avoir décanté ces dernières, on verse la solution alcaline dans une capsule, et on la fait bouillir pendant quelque temps. Après le refroidissement du mélange, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu qui met en liberté la créosote. Pour la purifier, il faut la distiller à plusieurs reprises avec de l'eau légèrement alcaline, la reprendre par de la potasse concentrée, enlever les parties huileuses insolubles, décomposer la solution alcaline par l'acide sulfurique étendu, rectifier, par la distillation avec de l'eau, la créosote mise en liberté et répéter ces opérations jusqu'à ce que la matière se dissolve dans la potasse sans laisser de matière huileuse. Finalement, on distille la créosote qui vient de subir tous ces traitements, on recueille seulement la portion qui bout d'une manière constante à 203°, et on la dessèche sur du chlorure de calcium.

ALTÉRATIONS DU BOIS ENFOUI DANS LA TERRE.

Après avoir examiné l'action de l'air et celle de la chaleur sur le bois, nous examinerons les altérations qu'il éprouve lorsqu'il est enfoui dans la terre et soustrait en même temps à l'action de l'air.

Il semble que nous aurions dû aborder un pareil sujet lorsque, dans la leçon précédente, nous avons parlé des altérations que le bois subit sous l'influence de l'air ; mais alors nous considérions spécialement le *bois normal*, le bois proprement dit, tandis que ce que nous allons dire se rapporte autant au bois qu'à toute autre partie végétale.

1024. **Terreau. Humus. Leurs propriétés.** — Lorsqu'on traite une terre arable par une dissolution alcaline, la liqueur se fonce parce qu'elle tient en dissolution une matière qui, rendue libre par les acides, a les propriétés de l'*acide humique* ou *humus*. Si, après avoir épuisé l'action de la liqueur alcaline, on abandonne la terre à elle-même, elle pourra encore plus tard céder une nouvelle quantité d'*humus*. On n'obtient aucun de ces résultats si, avant de faire l'expérience, on calcine fortement la terre de manière à détruire toute substance organique qu'elle pourrait contenir. Il est donc évident que ce que les alcalis enlèvent à la terre arable provient de l'altération des détritus végétaux qui y sont renfermés.

On désigne sous le nom de *terreau* la matière qui communique à la terre de pareilles propriétés.

Le *terreau* des terres arables paraît donc analogue au *bois* qui s'est altéré sous l'influence de l'air libre. Cependant, le terreau a pris naissance dans des circonstances qui ne sont pas les mêmes que celles où s'est trouvé le vieux bois. Celui-ci a éprouvé l'action libre de l'air et de l'humidité, tandis que les détritus végétaux enfouis dans la terre se sont trouvés dans un milieu généralement plus humide, et où l'air n'avait pas un libre accès.

D'après M. Mulder, les acides du terreau auraient la même composition que ceux que fournit le sucre lorsqu'il est soumis à l'action de l'acide sulfurique (acide ulmique = $C^{40}H^{14}O^{12}$; acide humique = $C^{40}H^{12}O^{12}$). Quoi qu'il en soit, il est certain que les matières végétales enfouies dans la terre éprouvent cette espèce de combustion lente, dont le résultat définitif est la production

d'une substance soluble dans les alcalis : sous cette forme, elle est absorbée par les spongioles des racines, et joue un rôle important dans la nutrition des plantes. C'est un fait bien avéré qu'une terre dépourvue de terreau est généralement stérile, puisque le terreau ne fournit pas seulement aux racines la matière soluble dans les alcalis : en effet, MM. Boussingault et Lévy ont fait de nombreuses analyses de l'air confiné dans la terre arable, et ils ont vu combien il est riche en gaz acide carbonique, gaz qui ne peut provenir en grande partie que du terreau. Cet acide carbonique aspiré par les spongioles doit contribuer au développement des plantes cultivées bien plus que la quantité presque inappréciable qu'on trouve dans l'atmosphère.

Voici les conclusions du travail de MM. Boussingault et Lévy :

1o L'air renfermé dans un hectare de terre arable de 35 centimètres d'épaisseur varie de 300 à 1,500 mètres cubes.

2o L'air renfermé dans un hectare de terre fumée depuis près d'un an, contient autant d'acide carbonique qu'il s'en trouve dans 18,000 mètres cubes d'air atmosphérique.

3o Si la terre est récemment fumée, l'acide carbonique peut représenter celui qui est contenu dans 200,000 mètres cubes d'air normal.

4o Dans le *loam*, sous-sol de la forêt, il y a pour une couche de 35 centimètres d'épaisseur, autant d'acide carbonique que dans 5,000 mètres cubes d'air atmosphérique.

1025. **Tourbe : son utilisation. Lignites.** — La *tourbe* paraît avoir la même origine que le terreau. Elle est le résultat de la décomposition spontanée de certains végétaux herbacés enfouis, et se comporte vis-à-vis des alcalis comme le *terreau* et le *bois charbonneux*. Elle donne aussi un acide humique dont la composition n'est pas constante ; elle aussi a la propriété de reproduire cet acide quand elle est exposée à l'air, et plus facilement encore quand elle est humectée avec une dissolution alcaline.

La *tourbe* se fait, pour ainsi dire, sous nos yeux, et nous ne pouvons douter de son origine. On y reconnaît facilement les débris des végétaux herbacés qui l'ont engendrée, et l'état des tourbières actuelles nous apprend assez dans quelles circonstances a eu lieu la décomposition des végétaux qui les ont formées. Il est évident que cette décomposition est le résultat de l'action simultanée de l'eau et de l'oxygène.

La tourbe, à cause de sa richesse en humus, peut améliorer les terres arables qui sont pauvres ou dépourvues de cette dernière substance. L'expérience en a déjà été faite en Angleterre avec plein succès. Depuis longtemps on se sert de tourbe comme combustible, et il y a quelques années seulement qu'on la fait même servir pour la métallurgie.

MM. Guyne, de Londres, ont transformé la tourbe en masses solides qu'ils emploient à la fabrication des fers doux. Ces masses pèsent 1,153 kilog. le mètre cube (la houille de Newcastle n'en pèse que 305), produisent 36 p. 100 de charbon, et ne laissent que 3,8 p. 100 de cendre.

Les gaz provenant de la distillation des masses tourbeuses de MM. Guyne ont un pouvoir éclairant égal à celui de sept bougies de spermacéti, et peuvent également servir pour le chauffage sans donner ni acide sulfureux ni fumée.

Les expériences de M. Foucault sur le pouvoir éclairant des gaz de la tourbe méritent aussi d'être signalées. Ce physicien, en faisant arriver dans la même cloche le gaz provenant de la distillation immédiate de la tourbe, et celui provenant de la distillation de l'huile pyrogénée de la tourbe elle-même, a obtenu un mélange dont le pouvoir éclairant est à celui du gaz de houille de la ville de Paris :: 278 : 100 (écoulement sous une pression égale), et :: 331 : 100 (écoulement de volumes égaux).

Un bec de gaz de tourbe équivaut à 23 bougies et 1/4. Le même bec alimenté par le gaz de la ville de Paris équivaut à 6 bougies 3/10.

A pression égale, le gaz de l'*huile de tourbe* est au gaz de houille de Paris :: 705 : 100. A volumes égaux :: 756 : 100.

Il nous semble que ces faits devraient diriger l'attention des industriels sur la tourbe, dont personne ne voudrait dans ses domaines.

Les végétaux enfouis offrent des caractères qui signalent l'âge de leur enfouissement. Ceux que l'on trouve dans les terrains tertiaires, et que l'on appelle *lignites*, ont conservé leur structure et leur forme primitive; mais leur matière est devenue friable, se pulvérise facilement et donne une poudre brune.

1026. **Houilles ou charbons de terre, anthracites et bitumes.** — Les végétaux des terrains plus anciens, ceux principalement qui abondent dans les terrains de transition, et qu'on appelle les *houilles*, ont perdu leur structure végétale. Ils forment des masses noires, brillantes, compactes ou à texture

schisteuse, et donnent une poussière d'un noir plus ou moins brun.

Les *anthracites*, ou les végétaux de l'étage inférieur des terrains de transition, sont encore plus compactes que les houilles et brûlent difficilement.

Tous ces différents produits d'origine végétale portent le nom de *combustibles minéraux* à cause de leur gisement et de leurs applications, dont l'importance peut être évaluée, en songeant que, d'après les statistiques officielles, en 1858, la production des combustibles minéraux dans le monde entier a été de 130 millions de tonnes, dont la moitié, sous forme de houille, est sortie des mines anglaises, et que cette moitié, étant transformée en force, représente l'équivalent du travail de 400 millions d'hommes adultes.

Appartenant aux différents âges du monde, ces plantes doivent s'être altérées dans des circonstances différentes, et leurs compositions actuelles ne doivent pas être semblables. En effet, l'anthracite renferme plus de carbone et moins d'oxygène et d'hydrogène que la houille ; celle-ci est dans le même cas relativement au lignite.

Voici un tableau extrait d'un travail de M. Regnault sur ce sujet :

DÉSIGNATION DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX.	COMPOSITION.			
	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE ET AZOTE	CENDRE.
Anthracite	92,56	3,23	2,53	1,58
Houille grasse et dure	89,37	4,85	4,47	1,41
Houille grasse maréchale	87,45	5,14	5,63	1,78
Houille grasse à longue flamme	83,75	5,66	8,04	2,55
Houille maigre à longue flamme	76,48	5,23	16,01	2,28
Lignite	70,49	5,59	18,93	4,99

Malgré les caractères qui séparent ces différentes espèces de combustibles, il semble cependant qu'il existe entre eux une sorte de filiation. En effet, dans les *lignites*, dont la formation se rapproche le plus de l'époque actuelle, on trouve encore des parties qui présentent des traces d'organisation végétale et qui lient ces combustibles aux *bois fossiles* et aux *tourbes*, tandis que

d'autres lignites ont une grande analogie, par leur aspect, avec les houilles proprement dites. Par la seule inspection, on peut constater dans les combustibles fossiles un passage graduel des *substances ligneuses* aux *anthracites*, qui sont formées presque exclusivement de carbone.

On trouve encore dans les terrains tertiaires, des combustibles minéraux très-fusibles dont le gisement est analogue à celui des lignites : on les désigne sous le nom de *bitumes*. Quelquefois ils imprègnent des couches de schistes ou de grès appartenant aux divers étages géologiques. On pense qu'ils proviennent de la décomposition que la chaleur a fait éprouver à d'autres combustibles contenus dans le sein de la terre[1]. Sous le rapport de leur composition, ils se distinguent des autres combustibles minéraux par leur richesse en hydrogène.

D'après les recherches de M. Frémy sur les combustibles minéraux, il paraîtrait qu'il est facile de les distinguer les uns des autres, au moyen de simples réactions chimiques. En effet, dit M. Frémy, le premier degré d'altération des tissus ligneux, la *tourbe*, est caractérisé par la présence de l'alumine, et aussi par les fibres ligneuses ou les cellules des rayons médullaires qu'on peut extraire et purifier au moyen de l'acide azotique et des hypochlorites.

Le *bois fossile* ou *lignite xyloïde* est en partie soluble dans les alcalis comme le corps précédent ; mais son altération est plus profonde, car il se dissout presque entièrement dans l'acide azotique et dans les hypochlorites.

Les dissolutions alcalines n'agissent pas en général sur le *lignite compacte ou parfait*. Ce combustible est caractérisé par sa solubilité complète dans les hypochlorites et dans l'acide azotique.

La *houille* est insoluble dans les dissolutions alcalines et dans les hypochlorites : elle est attaquée lentement par l'acide azotique, et entièrement par un mélange d'acide sulfurique monohydraté et azotique.

L'*anthracite* résiste à tous les réactifs précédents, excepté l'acide nitrosulfurique. L'acide nitrique seul l'attaque avec une extrême lenteur.

[1] Quelques bitumes renfermant beaucoup d'azote, sont très-fétides, et donnent, par la distillation, des quantités considérables de carbonate d'ammoniaque. On suppose qu'ils proviennent de la putréfaction des substances animales, principalement des poissons.

1027. Classification des houilles considérées comme combustibles. — De tous ces combustibles, la houille est le plus employé. En effet, les lignites, dont la température de combustion est peu élevée, ne servent guère qu'aux évaporations, au chauffage des chaudières, à la cuisson de la chaux et des briques et au chauffage domestique. Il en est de même des anthracites; toutefois, comme elles développent une chaleur énorme quand leur combustion s'opère dans des circonstances convenables, elles peuvent servir avec avantage pour fondre les minerais de fer dans les hauts fourneaux.

Mais les houilles, par suite de leur variété et de la propriété qu'ont plusieurs d'entre elles de brûler avec flamme, sont très-propres aux opérations métallurgiques, à la préparation du coke et du gaz d'éclairage; de sorte que leur consommation est infiniment supérieure à celle des anthracites et des lignites réunis [1].

Nous dirons donc quelques mots sur les propriétés techniques particulières aux différentes houilles, sur la carbonisation de ces dernières et sur leur emploi pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Les houilles, d'après leurs applications, peuvent être divisées en quatre groupes :

1° Les houilles *grasses dures;*

2° Les houilles *grasses maréchales;*

3° Les houilles *grasses à longue flamme;*

4° Les houilles *maigres à longue flamme.*

Les houilles *grasses et dures* sont surtout employées pour la fabrication du *coke*, qui, peu boursouflé, dense et doué d'une forte cohésion, est fort recherché pour les hauts fourneaux. Ces houilles sont les plus estimées pour les opérations métallurgiques qui demandent un feu vif et soutenu.

Les houilles *maréchales* sont d'un beau noir, présentent un éclat gras caractéristique et sont ordinairement fragiles. Elles conviennent surtout pour la forge et pour le chauffage des fours à réverbère à haute température. Leur coke est très-boursouflé et a un aspect métalloïde.

Les houilles *grasses à longue flamme* conviennent parfaitement pour la fabrication du gaz d'éclairage, parce qu'elles fournissent

[1] M. le général Morin, en comparant les prix des différents bois de chauffage, les a trouvés équivalents, en ce sens qu'ils sont en raison du pouvoir calorifique de chaque espèce de combustible. La houille seule fait exception à cette règle et jouit à cet égard d'un avantage considérable sur tous les bois de chauffage.

beaucoup de produits gazeux chargés de carbure d'hydrogène en quantité suffisante pour en assurer le pouvoir éclairant. Elles sont aussi très-recherchées pour les fourneaux à réverbère, quand il faut donner un coup de feu très-vif, et pour le chauffage domestique. Leur coke est très-boursouflé et convient moins pour les applications métallurgiques que le coke compacte et dur.

Les houilles *maigres à longue flamme* ont une température de combustion bien inférieure à celle des groupes précédents. Elles conviennent peu aux opérations métallurgiques, mais elles suffisent pour le chauffage des chaudières à vapeur et pour tous les usages qui n'exigent pas une température très-élevée. Leur coke est à peine fritté et n'a point de consistance.

Presque toutes les houilles sont associées à de la *pyrite de fer*, matière qui nuit beaucoup à leur qualité. La pyrite se trouve disséminée en petits cristaux entre les feuillets du combustible. Par le contact de l'air humide, elle se change en sulfate de fer, augmente de volume et fait tomber la houille en poussière. Quand ce phénomène a lieu dans l'intérieur des mines, le dégagement de chaleur, provenant de l'oxydation, peut être tel que la houille prenne feu. Les houilles très-pyriteuses ne peuvent servir qu'à un petit nombre d'usages, car le soufre qu'elles renferment corrode les métaux avec lesquels le combustible est en contact, ou en altère les qualités.

1028. **Carbonisation de la houille.** — La carbonisation de la houille exige beaucoup moins de soins que celle du bois, le coke brûlant moins facilement que le charbon ordinaire.

Les procédés employés varient suivant la nature de la houille, et s'exécutent soit en plein air, soit dans les fours.

La carbonisation en plein air rappelle jusqu'à un certain point le *procédé des forêts*, et on la pratique spécialement dans le voisinage des mines. Dans le Staffordshire, par exemple, on érige avec des briques une cheminée ayant une grande quantité de jours et autour de laquelle on entasse de la houille; on a soin de mettre les plus gros morceaux autour de la cheminée même où l'on commence le feu tout d'abord; et pour que la combustion ne soit pas trop rapide, on recouvre le tas avec du poussier de houille ou de coke: toutefois on ménage des ouvertures qu'on ferme ou qu'on ouvre à volonté, de manière à ralentir ou à accélérer l'opération. Lorsque la carbonisation est achevée,

on éteint le coke avec de l'eau qu'on verse par les trous pratiqués dans la partie supérieure des meules.

Dans le sud du pays de Galles, on construit avec la houille un tas rectangulaire d'une grande longueur, au milieu duquel se trouvent les plus gros morceaux. Le feu est allumé quelquefois à une des extrémités, et souvent dans plusieurs points à la fois. Le tas est recouvert de menue houille, et lorsqu'il est prêt à être complétement embrasé, on achève de couvrir avec du poussier et des cendres provenant des opérations précédentes, afin que le coke ne continue pas à brûler par le contact de l'air : enfin, on l'éteint tout à fait avec de l'eau.

Dans le bassin de la Loire, on donne ordinairement aux tas la forme prismatique, à peu près comme des piles de boulets, si ce n'est qu'ils sont tronqués au sommet. Dans l'intérieur et dans tous les sens, on ménage des canaux et des cheminées verticales qui servent à la circulation de l'air. Les plus gros morceaux de houille sont placés à l'intérieur, les menus à l'extérieur, le poussier forme la couverte.

Le coke préparé dans le bassin de la Loire est en très-gros morceaux en forme de chou-fleur, d'un gris d'acier métallique et de très-bonne qualité. On évalue à 170,000 quintaux métriques la quantité de coke fabriquée annuellement par cette méthode dans le seul arrondissement de Saint-Étienne.

On fabrique aussi du coke, en soumettant la houille à une combustion incomplète dans des fours où l'on règle l'arrivée de l'air de façon à diminuer la perte du combustible que l'on cherche. C'est ordinairement de la houille menue que l'on carbonise dans des fours qui rappellent ceux des boulangers, à cela près qu'ils ont une cheminée dans l'intérieur.

Dans quelques localités de l'Allemagne, on carbonise la houille dans des fours qui peuvent être comparés à une grande cornue tubulée, dont le ventre, à fond plat, est percé d'ouvreaux et d'une porte pour introduire la houille. La tubulure est une courte cheminée que l'on ferme au besoin avec une plaque métallique ; le cou est un tuyau en fonte qui conduit les produits de la distillation à un condenseur en bois ou en maçonnerie. On a soin de mettre au commencement de chaque charge un lit de menu bois dans le fond du fourneau, afin de pouvoir déterminer facilement l'inflammation de la houille.

Enfin, on se procure du coke en chauffant la houille dans des cylindres. Le produit principal que l'on obtient par ce procédé

est le gaz d'éclairage ; le coke n'est qu'un produit accessoire : il est léger et ne convient que pour le chauffage domestique.

Le pays où l'exploitation de la houille est le plus développée est sans contredit l'Angleterre ; c'est ce qui lui donne la supériorité industrielle sur toutes les nations.

FABRICATION DU GAZ D'ÉCLAIRAGE.

En 1799, Lebon, ingénieur français, eut l'idée de faire servir à l'éclairage les fluides élastiques inflammables qui se dégagent, pendant la distillation sèche, du bois, de la houille et de plusieurs matières grasses. Cette découverte, n'ayant pas été appréciée en France, tomba dans l'oubli ; mais les Anglais s'en emparèrent, et, en 1812, une grande partie de Londres était déjà éclairée par ce moyen. Ce n'est qu'en 1820 que Paris a éclairé un de ses quartiers (celui du Luxembourg) par le gaz extrait de la houille. A partir de cette époque, ce moyen d'éclairage a été adopté successivement par presque toutes les villes.

La houille est, de toutes les matières, celle qui s'emploie le plus avantageusement pour cette fabrication ; son prix est modéré ; le coke, qu'elle laisse comme résidu, a presque autant de valeur que la houille elle-même, et les produits ammoniacaux des eaux de condensation paient les frais de l'épuration du gaz.

Les houilles qui conviennent le mieux pour la fabrication du gaz sont les *houilles grasses à longue flamme.* Celles de Mons ou de Commentry, qu'on emploie généralement à Paris, donnent en moyenne 23 mètres cubes de gaz pour 100 kilogrammes. On en obtient un plus grand volume en faisant usage de la houille de Saint-Étienne, mais le gaz est plus sulfuré.

Il résulte d'un travail de M. de Commines de Marsilly, que les *houilles maigres* ne dégagent guère que de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en faible quantité ; la flamme est chaude et courte. Elles sont impropres à la fabrication du gaz d'éclairage.

Les *houilles demi-grasses* donnent une proportion de gaz beaucoup plus grande, mais l'hydrogène domine, et quoiqu'il y ait une proportion notable de gaz des marais, elles ne sont pas propres au chauffage des fours à réverbère ; le gaz qu'elles produisent n'est pas éclairant.

Avec les *houilles grasses maréchales* on voit apparaître les gaz

polycarbonés et le gaz des marais en forte proportion, mais la quantité de gaz n'est pas considérable. Ces houilles donnent une flamme courte et chaude; on ne les emploie pas pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Les *houilles grasses à longue flamme* sont très-propres à cet usage ainsi qu'au chauffage; les gaz qu'elles donnent ont une composition très-variable; ce qui les caractérise, c'est une grande quantité de gaz des marais; la proportion de gaz polycarbonés varie de 5 à 16 p. 100.

Les *houilles sèches* dégagent plus de vapeur d'eau que les précédentes; le gaz renferme plus d'hydrogène. Elles sont propres au chauffage des chaudières à vapeur et à la fabrication des gaz d'éclairage.

1029. **Procédé de préparation du gaz d'éclairage au moyen de la houille.** — La distillation de la houille s'opère dans des cornues de fonte ou de terre placées, au nombre de deux, de trois ou de cinq, au-dessus d'un seul foyer. Chaque cornue est surmontée par un tube qui sert au dégagement du gaz; l'orifice par lequel on charge la houille se ferme à l'aide d'un obturateur en fonte.

Pour obtenir le maximum du gaz le plus éclairant, il faut que pendant la durée de la distillation, la température soit régulière et entretenue au rouge cerise clair. Si elle est plus élevée, le gaz qui se forme abandonne une partie de son carbone et devient moins éclairant; si, au contraire, la température est trop basse, il se produit beaucoup de carbures d'hydrogène condensables qui se mêlent au goudron, et l'on obtient moins de gaz.

Au sortir de la cornue, le gaz se compose d'hydrogène protocarboné et bicarboné, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène, de carbures d'hydrogène condensables, de produits ammoniacaux et sulfurés, de substances goudronneuses, de traces d'acétylène et de sulfure de carbone. Si on le brûlait dans cet état, il répandrait une odeur très-désagréable; quelques produits de sa combustion seraient même nuisibles. Il importe donc de le purifier. A cet effet, on le dirige dans le *bariltet*, sorte de cylindre contenant de l'eau où le tube abducteur plonge jusqu'à la profondeur de 2 à 3 centimètres. Cette disposition a pour objet d'intercepter la communication entre l'intérieur des cornues et le reste de l'appareil. Il s'opère dans le barillet une première condensation d'eau et

de goudron : aussi est-il muni d'un *trop-plein* pour maintenir le liquide à un niveau constant, en laissant écouler continuellement l'excès des produits condensés.

Les gaz passent du barillet dans une série de tuyaux verticaux communiquant entre eux par leurs extrémités recourbées; les courbures inférieures ont un prolongement qui plonge dans l'eau et par lequel s'écoulent les matières que le gaz a abandonnées dans son trajet.

En sortant de cette espèce de réfrigérant, le gaz contient encore des vapeurs goudronneuses et ammoniacales, dont on le débarrasse en partie, en le forçant à traverser une longue colonne de coke. Après ce criblage, il ne renferme plus que des sels ammoniacaux, notamment du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque, parfois de l'acide sulfhydrique. Pour l'épurer de toutes ces matières, on le fait arriver dans des caisses renfermant une dissolution de *chlorure de manganèse;* ce sel retient l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate, tandis qu'il se forme du carbonate ou du sulfate de manganèse. Il reste toujours à enlever au gaz l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique et quelques vapeurs acides : c'est pourquoi on fait succéder à l'action du chlorure de manganèse celle de la chaux caustique hydratée; cette substance décompose l'hydrogène sulfuré, arrête l'acide carbonique et les vapeurs acides, et laisse passer le gaz, qui se rend dans le gazomètre.

Lorsqu'on juge que la distillation est terminée, on ouvre les cylindres et l'on fait tomber dans l'eau le coke incandescent.

Un des plus graves inconvénients des usines placées dans l'intérieur des villes consiste dans la grande quantité de vapeurs sulfureuses, accompagnées de poussière, qui se dégage pendant l'extinction du coke. On évite cet inconvénient en opérant comme M. Lacarrière. Cet industriel verse le coke embrasé dans un espace rectangulaire en maçonnerie, dont la partie supérieure est close par un couvercle mobile en tôle; ensuite il fait tomber sur le coke une pluie très-fine, au moyen d'un tuyau percé d'un grand nombre de trous ; les vapeurs, et les cendres soulevées pendant l'extinction du coke, sont entraînées par le tirage, puisque l'espace rectangulaire communique, par une large cheminée traînante, avec la cheminée générale de l'usine.

Le gaz que l'on obtient pendant une opération est loin d'avoir toujours la même composition. Le meilleur est celui qui

se produit pendant les trois à quatre premières heures ; au delà de ce temps, il devient de moins en moins éclairant et il exige, pour se dégager, une température plus élevée.

On voit par les analyses inscrites au tableau ci-dessous combien peut varier la composition du gaz considéré à différentes périodes de sa production, et par conséquent combien peut différer sa faculté éclairante.

	HYDROGÈNE bicarboné.	HYDROGÈNE protocarboné.	HYDROGÈNE	OXYDE de carbone	AZOTE.	RAPPORTS de la lumière.
Premier gaz	13,00	82,50	0,00	3,20	1,30	54
Deuxième gaz...	12,00	72,00	8,80	1,90	5,30	48
Troisième gaz....	12,00	58,00	16.00	13,30	1,70	40
Quatrième gaz...	7,00	56,00	21,30	11,00	4,70	35
Cinquième gaz 1.	0,00	20,00	60,00	10,00	10,00	10

Il est à remarquer que le gaz préparé dans des cornues en terre doit être moins éclairant que celui qui est préparé dans des cornues en fonte : dans le premier cas il s'opère un échange, à travers les parois perméables de la cornue, entre les gaz du foyer et ceux provenant de la calcination de la houille, de sorte qu'en arrivant au gazomètre, le gaz à éclairage se trouve plus riche d'azote et d'oxyde de carbone qu'il ne devrait l'être naturellement. (H. DEVILLE.)

1029 *bis*. **Principales causes de l'odeur du gaz d'éclairage.** — Suivant M. Berthelot, quatre substances contribuent à rendre odorant le gaz d'éclairage :

1° L'acétylène, C^4H^2, dont quelques traces mêlées à l'hydro-

1 Comme on connaît les propriétés particulières de chaque principe immédiat du gaz à éclairage, on ne se doute pas que ce mélange exerce une fâcheuse influence sur la végétation. Cependant M. Ulex a montré que lorsque les tuyaux souterrains de distribution sont fendus, et que le gaz s'en échappe, si dans le voisinage des fuites il se trouve des arbres, ceux-ci périssent bientôt. C'est ce qui est arrivé à un grand nombre d'ormes et aux tilleuls qui décoraient les promenades de Hambourg. D'après les observations de M. Ulex, il paraît que l'aubier se pourrit, l'écorce se détache, sans que le bois s'altère, tandis que les racines sont désorganisées et répandent une odeur de gaz à éclairage. Il résulte de ce fait, qui n'a pas été seulement constaté à Hambourg, mais encore à Paris, qu'il convient de faire poser les tuyaux de conduite aussi loin que possible des plantations d'arbres, et lorsqu'on ne peut s'en tenir fort éloigné, il faut exiger que les plus grands soins soient apportés à la fermeture hermétique de ces tuyaux.

gène sulfuré donnent naissance à l'odeur du gaz d'éclairage avec toute sa fétidité [1];

2° Le sulfure de carbone, tant par lui-même que par les produits sulfurés qu'il fournit sous l'influence de l'humidité [2];

3° La benzine, qui fait partie des carbures d'hydrogène liquéfiables;

4° La naphtaline, dont l'odeur est surtout marquée dans les coudes de conduite et dans les infiltrations, mais elle est bien moins sensible dans les gaz en mouvement [3].

Parmi les odeurs simples dont le mélange représente l'odeur définitive du gaz de l'éclairage, celle de l'acétylène est peut-être la plus caractéristique.

Bien que la proportion de l'acétylène, dans le gaz d'éclairage, s'élève à peine à quelques dix-millièmes, cependant le rôle de ce carbure d'hydrogène doit être important au point de vue des propriétés éclairantes, aussi bien qu'au point de vue de l'odeur. En effet, étant très-riche en carbone, on comprend que sa flamme soit fuligineuse, et qu'une proportion de ce gaz communique un pouvoir éclairant considérable à un gaz peu lumineux par lui-même.

On conçoit que la fabrication du gaz à éclairage ait pris un grand développement, quand on se rappelle que tous les produits accessoires de l'opération sont l'objet d'applications lucra-

1 Lorsqu'on fait passer un courant de gaz d'éclairage dans une solution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre, on obtient un précipité rouge formé de composés d'acétylène et de cuivre; en y ajoutant de l'acide chlorhydrique étendu, on provoque un dégagement considérable d'un gaz qui brûle avec une flamme très-brillante (acétylène), qui, à volume égal, contient la même quantité de carbone que le gaz oléifiant, mais la moitié moins d'hydrogène.

Les composés d'acétylène mis en contact avec le cuivre donnent lieu à la formation d'un corps qui, pour le fabricant de gaz, doit être l'objet d'une attention particulière. En effet, ce corps se décompose avec explosion par la chaleur, par la friction ou par la percussion. Il peut se produire dans des tuyaux de cuivre, par le passage du gaz ordinaire contenant des traces d'ammoniaque, et il suffit quelquefois d'un simple nettoyage de ces tuyaux pour provoquer une explosion.

2 Pour découvrir la présence du sulfure de carbone dans le gaz à éclairage, on fait passer de ce gaz dans une dissolution alcoolique de potasse. Le sulfure de carbone se transforme alors en xanthogénate de potasse (KC^2H^5,CS^2O), qui donne avec le sulfate de cuivre un précipité jaune-serin de xanthogénate de cuivre, et avec le nitrate de plomb, en présence de potasse libre, un précipité noir de sulfure de plomb. (M. Vogel).

3 Dans la fabrication du gaz il se forme quelquefois des dépôts de naphtaline tellement considérables, qu'on est obligé de suspendre la fabrication pour les enlever. M. Anderson a trouvé qu'en faisant arriver de la vapeur de naphte dans les tuyaux engorgés, la naphtaline se dissoout promptement. La dissolution refroidie laisse déposer la naphtaline, et l'huile de naphte étant décantée peut servir de nouveau.

tives. Ainsi, le *coke* sert actuellement comme combustible pour les foyers domestiques, les fonderies, et pour plusieurs usages industriels. Au surplus, on utilise le menu coke, dit *escarbille*, en l'agglomérant par la pression dans des moules, sous forme de briquettes ou de grosses bûches, après l'avoir mêlé avec 12 à 15 centièmes d'un mortier formé d'argile plastique.

UTILISATION DU GOUDRON DE HOUILLE.

1030. **Principaux produits tirés du goudron.** — Le *goudron*, soumis à la distillation, donne successivement des carbures d'hydrogène de différente nature : les uns servent à l'éclairage ; les autres, comme dissolvants des essences, des corps gras et résineux, notamment du caoutchouc et de la gomme laque pour composer la *glu marine*[1], d'autres encore pour préparer l'*acide picrique*, ou *carbazotique*, qui est si employé aujourd'hui pour teindre la soie. Le résidu de la distillation du goudron, ce que l'on appelle *goudron épais* ou *brai gras*, mélangé à chaud avec quatre fois son poids de craie sèche, donne un mastic propre à cimenter diverses constructions. Les *chaux d'épuration* sont utilisées dans la fabrication des mortiers destinés à cimenter des murs extérieurs[2]. Les *eaux ammoniacales* pro-

[1] On prépare la *glu marine* en laissant dans des vases clos, et pendant trois à quatre jours, du caoutchouc en contact avec de l'huile de goudron ; on décante le liquide, et on y dissout à chaud trois fois son poids de gomme laque. La masse se solidifie par le refroidissement. Pour la faire servir au calfatage des navires, à la réunion des bois, etc., on la liquéfie à 120°. Cette matière peut être remplacée dans beaucoup de circonstances par la *glu translucide* de M. Lehner de Philadelphie. On prépare ce produit en faisant fondre 75 centigrammes de caoutchouc dans 60 grammes de chloroforme, puis on ajoute 15 grammes de mastic, et on laisse macérer le tout pendant 8 jours. Cette sorte de glu, qui s'applique au pinceau et à froid, est utile surtout quand il s'agit de soudures ou de collages translucides, comme pour unir des morceaux de verre.

La glu marine préserve de la décomposition spontanée et de l'attaque des insectes les ouvrages en bois sur lesquels on l'étend en couches minces, à la manière de la peinture ordinaire ; elle peut être utilement appliquée sur les murs comme hydrofuge, elle détruit, en les revêtant d'un enduit imperméable, la mousse et les lichens qui recouvrent les jeunes arbres, et s'oppose à leur production ; elle éloigne sans doute par son odeur forte les insectes (pucerons, fourmis, etc.), et aussi les lapins.

[2] M. Peterspense de Manchester prépare un mortier hydraulique qu'il appelle *ciment de zinc* avec des argiles qui servent à la préparation du sulfate d'alumine, et avec la chaux des usines à gaz. A cet effet, il réduit l'argile et la chaux en poudre, il prend un tiers de partie en poids de la première et deux tiers de la seconde, puis après les avoir bien mélangées, il y ajoute une solution de sulfate de zinc renfermant une livre de ce sel pour chaque gallon (4 litres 543 grammes) d'eau. Il forme ensuite

venant de la condensation et du lavage du gaz servent à la fabrication de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux, lorsqu'elles ne sont pas appliquées directement à l'agriculture.

Voici la quantité moyenne des produits immédiats, fournis par un poids donné d'une bonne houille de Mons.

Poids de la houille..................	1,200 kilogr.
Gaz..................................	270 m. cubes.
Coke.................................	20 litres.
Coke menu............................	1 hect. 2.
Eaux ammoniacales....................	100 litres.
Sulfate d'ammoniaque.................	7 kil. 2.
Goudron..............................	68 kilogr.

Lorsqu'on distille du goudron, on obtient des huiles de différente nature et dont le point d'ébullition est de plus en plus élevé, ainsi qu'on le voit par le tableau suivant.

avec la main des espèces de briques qu'il fait sécher et puis cuire dans un four à chaux, en ayant soin de n'élever la température qu'à une faible chaleur rouge. Ce ciment est conservé dans des barriques, il est d'un gris jaunâtre, et le zinc qui entre dans sa composition empêche le développement de la végétation sur les murs dont il fait partie.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DU GOUDRON DE HOUILLE.

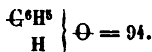
NOMS DES PRODUITS.	TEMPÉRATURES DE DISTILLATION.	FORMULES.
Amylène entrant en ébullition à..........	+ 35-39°	$C^{10}H^{10}$
Carbures à odeur alliacée................	50-70°	....
Pétinine..................................	80°	....
Benzine...................................	81-86°	$C^{12}H^{6}$
Toluène...................................	108-110°	$C^{14}H^{8}$
Pyridine..................................	115-117°	$C^{10}H^{5}Az$
Xylène....................................	128°	$C^{16}H^{10}$
Pyrrhol (produit complexe)..............	100-188°	....
Piccoline.................................	132-135°	$C^{12}H^{7}Az$
Cumène....................................	140-151°	$C^{18}H^{12}$
Lutidine..................................	154°	$C^{14}H^{9}Az$
Eupione...................................	169°	....
Cymène....................................	171-175°	$C^{20}H^{14}$
Collidine.................................	170-180°	$C^{16}H^{11}Az$
Aniline...................................	182-228°	$C^{12}H^{7}Az$
Phénol....................................	184-188°	$C^{12}H^{6}O^{2}$
Parvoline.................................	188°	....
Toluidine.................................	198°	$C^{14}H^{9}Az$
Créosote (ampéline).....................	200°	$C^{14}H^{8}O^{2}$
Coridine..................................	211°	$C^{20}H^{15}Az$
Naphtaline................................	212-220°	$C^{20}H^{8}$
Xylidine..................................	213°	$C^{16}H^{11}Az$
Acides.......... { rosolique.......... { brunolique..........	....	....
Cumidine..................................	225°	$C^{18}H^{13}Az$
Quinoléine................................	216-213°	$C^{18}H^{7}Az$
Rubidine..................................	230°	$C^{22}H^{17}Az$
Cymidine..................................	239°	....
Viridine..................................	250-251°	$C^{24}H^{19}Az$
Lépidine..................................	260°	$C^{20}H^{9}Az$
Cryptidine................................	268°	$C^{22}H^{11}Az$
Paranaphtaline. . } andéléide...........	300°	$C^{30}H^{12}$?
Pyrène......... } andéléide...........	300°	$C^{30}H^{12}$?
Huile verte..... } andéléide...........	300°	....
Chrysène........ } andéléide...........	300°	$C^{12}H^{4}$?
Brai très-cassant, restant dans la cornue..	à 320° env.	»

Tous ces produits offrent plus ou moins d'intérêt, et nous parlerons plus loin de quelques-uns d'entre eux : mais nous n'ajournerons pas l'examen du phénol, de la benzine et de la naphtaline, dont les propriétés les ont mis au rang des corps les plus remarquables de la chimie.

PHÉNOL (ALCOOL PHÉNIQUE. — ACIDE CARBOLIQUE. — ACIDE PHÉNIQUE. HYDRATE DE PHÉNYLE.)



$C^{12}H^{6}O^{2} = 94.$



$\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \text{Ꝋ} = 94.$

1030 *bis*. **Propriétés et préparation du phénol.** — Nous venons de voir que le *phénol*, découvert par Runge, se produit dans la distillation du goudron de la houille; nous ajouterons qu'on en trouve aussi dans la *créosote*.

Bien que l'on sache que la température de production du phénol est celle de 184 à 188°, toutefois on trouve plus économique de le chercher dans les huiles du goudron qui ont distillé entre 160 et 190° : à cet effet, on les met en contact avec une dissolution de potasse caustique saturée à chaud, et avec de la potasse en poudre : on obtient, de cette manière, une masse cristalline, que l'on sépare par décantation de la portion encore fluide. En la dissolvant dans l'eau, il se forme deux couches, l'une huileuse et légère, l'autre dense et aqueuse; on sépare cette dernière et on la neutralise par l'acide chlorhydrique : aussitôt une huile devient libre qui est le *phénol*.

Pour avoir cette substance à un très-grand état de pureté, on la fait digérer sur du chlorure de calcium fondu, on la soumet à plusieurs distillations successives, enfin on la refroidit très-lentement, de manière à la solidifier en cristaux que l'on conserve à l'abri de l'air.

Le phénol est incolore, cristallise en longues aiguilles, fond vers 34 à 35°, bout entre 187 à 188°, n'a aucune réaction, tache le papier comme un corps gras, il est très-soluble dans l'alcool et l'éther et peu soluble dans l'eau, bien que la moindre trace d'humidité le liquéfie. Il attaque fortement la peau des lèvres et les gencives; sa solution aqueuse coagule l'albumine, préserve les matières animales de la putréfaction, et leur enlève la mauvaise odeur, si elles sont déjà putréfiées; il réduit plusieurs sels métalliques, notamment ceux d'argent et de cuivre.

Un copeau de sapin imbibé d'une dissolution de phénol, puis trempé dans l'acide chlorhydrique ou azotique, et enfin desséché, devient d'un beau bleu.

Lorsqu'on distille une partie de perchlorure de phosphore

avec deux parties de phénol on obtient de la *benzine monochlorée*, $C^{12}H^5Cl$, que l'action du sodium fait passer à l'état de benzine normale $C^{12}H^6$.

Le phénol se combine avec les bases et produit des sels définis mais très-instables, car, pour les décomposer, il suffit de les distiller en présence de l'eau. Sa combinaison ammoniacale, peut donner, par soustraction d'eau, une amide; mais cette amide, au lieu d'être neutre, ou faiblement indifférente, ainsi que le sont les amides dérivées des sels ammoniacaux normaux, est au contraire douée d'une très-forte énergie basique.

Soumis à l'action des chlorures organiques, tels que ceux d'acétyle, de benzoïle, etc., etc., il réagit comme s'il était un alcool, et donne naissance à des produits comparables aux éthers composés; mais ces produits, on ne peut les obtenir par l'action directe du phénol sur les acides; d'ailleurs les prétendus éthers composés du phénol, étant soumis à l'action de l'acide azotique, ou de l'acide nitrique, ne se dédoublent pas à la manière des éthers composés ordinaires.

Il résulte de ce qui précède que le phénol ne doit être considéré ni comme un acide, ni comme une base, ni comme un alcool, bien qu'il partage quelques propriétés avec chacun de ces genres de composés. Il représente une fonction chimique spéciale, et, jusqu'à présent, le premier terme d'une nouvelle série, qu'on pourra appeler la série du *type phénol*, dont trois termes seulement sont connus aujourd'hui.

Le phénol proprement dit..................................	$C^{12}H^6O^2$ [1]
Le crésylol, tiré de la créosote..........................	$C^{14}H^8O^2$
Le thymol, dérivé de l'essence de thym....................	$C^{20}H^{14}O^2$
Le phlorétol, provenant du dédoublement de l'acide phlorétique.	$C^{18}H^{12}O^2$

1 Ces quatre phénols sont monoatomiques (*a*). Mais il en existe de *diatomiques* tels que le *pyrocatéchol* ($C^{12}H^6O^4$) obtenu par la distillation sèche du cachou; le gaïacol ($C^{14}H^8O^4$) obtenu par la distillation sèche de la résine de gaïac; l'*orcine* ayant la même formule que le gaïacol.

On connaît aussi des phénols triatomiques. Tels sont le *pyrogallol* povenant de l'acide pyrogallique; la *franguline* et la *phloro-glucine*, tous les trois ayant la formule $C^{12}H^6O^6$. L'*alizarine* ($C^{20}H^6O^6$) paraît être aussi un phénol triatomique.

L'*œnoline*, principe colorant du vin ($C^{20}H^{10}O^{10}$) est probablement un phénol pentatomique, comme l'*hématine* ($C^{34}H^{14}O^{12}$), principe colorant du campêche, serait un phénol hexatomique.

(*a*) M. Würtz a trouvé que les carbures aromatiques traités d'abord par l'acide sulfurique fumant, et ensuite par la potasse en fusion, se dédoublent en acides sulfureux et en phénols. C'est ainsi que M. Wurtz a découvert récemment le *toluol* provenant du toluène, le *naphtol* provenant de la naphtaline, etc., etc.

Parmi les dérivés du phénol, il y a ceux provenant de l'action de l'acide nitrique, qui méritent d'être mentionnés.

L'acide nitrique fumant enlève au phénol une ou deux ou trois molécules d'hydrogène qui sont remplacées par une ou deux ou trois molécules d'hyponitride.

$C^{12}H^5(AzO^4)O^2$ = phénol mononitrique.
$C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2$ = phénol binitrique.
$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$ = phénol trinitrique.

Ce dernier, présentant un intérêt particulier à cause de ses applications, sera le seul que nous examinerons.

PHÉNOL TRINITRIQUE (ACIDE PICRIQUE. — ACIDE CARBAZOTIQUE. — AMER DE WELTER. — ACIDE TRINITROPHÉNIQUE).



$$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 = 229.$$

1031. **Préparation et propriétés de l'acide carbazotique (acide trinitrophénique, acide picrique).** — Il existe une multitude de procédés pour préparer l'acide carbazotique découvert par Welter. Le meilleur est celui proposé par Laurent.

Dans une capsule, ayant une capacité triple du volume des matières que l'on veut employer, on verse trois parties d'acide azotique (à 36°), qu'on chauffe jusqu'à 60°. A l'aide d'un tube effilé, plongeant jusqu'au fond de la capsule, on introduit peu à peu une partie d'huile de goudron distillée entre 160° et 190°. A chaque addition, une vive réaction a lieu, la masse s'échauffe, et il se dégage de l'acide carbonique et du bioxyde d'azote. Lorsque l'on a cessé de verser l'huile, on ajoute encore trois parties d'acide azotique, on porte la masse entière à ébullition, puis on la fait évaporer jusqu'à consistance sirupeuse.

Par le refroidissement, le liquide se transforme en une pâte, qu'on lave à l'eau froide, pour éliminer l'excès d'acide, et qu'ensuite on dissout dans l'ammoniaque. En versant de l'acide hydrochlorique sur cette dissolution, on détermine un dépôt d'acide carbazotique qu'on fera cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante.

Quand cet acide est exclusivement destiné à la teinture, on se contente de dissoudre dans l'eau bouillante la masse pâteuse, et d'y verser un peu d'acide sulfurique très-étendu (à 0,001), afin d'en séparer une matière résineuse. Cette solution sert

directement à teindre, dès qu'on y a ajouté l'eau nécessaire pour qu'elle ait le degré de couleur voulu.

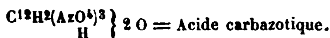
Voici comment M. Carey-Lea, de Philadelphie, purifie l'acide carbazotique. Il sature l'acide brut avec du carbonate de soude, évitant d'en mettre un excès, de crainte de dissoudre la matière résineuse, puis il filtre la solution chaude : en ajoutant à celle-ci quelques cristaux de carbonate de soude, le carbazotate de cette base se dépose presque en totalité sous forme cristalline par le refroidissement. On peut retirer de l'eau mère une plus forte proportion d'acide carbazotique par l'addition d'une petite quantité de carbonate de potasse. On décompose les carbazotates alcalins, avec de l'acide sulfurique plutôt qu'avec de l'acide chlorhydrique, car celui-ci dissout l'acide carbazotique.

On peut aussi préparer cet acide, en faisant agir l'acide azotique sur les substances organiques les plus diverses, telles que la *salicine*, l'*indigo*, la *soie*, la *fibrine*, les *tissus animaux*, etc., etc.

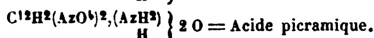
L'acide carbazotique a une saveur à la fois acide et amère, il cristallise dans l'eau en lamelles rectangulaires très-allongées : par l'évaporation, on l'obtient en cristaux jaune-citron, d'une netteté remarquable, souvent de $0^m,027$ de longueur : leur forme est un prisme droit à six pans, et dont la base est remplacée par le sommet d'un octaèdre à base rhombe. Il cristallise aussi dans l'alcool où il est plus soluble que dans l'eau; l'éther le dissout en forte proportion. A une douce chaleur, il fond et se sublime sans résidu; quand on le chauffe brusquement, il se décompose avec explosion. Tous les *carbazotates* sont colorés en jaune, et détonent lorsqu'on les chauffe à une certaine température.

Une dissolution alcoolique d'acide carbazotique, saturée successivement par du gaz ammoniac et de l'hydrogène sulfuré, perd 4 molécules d'oxygène, en gagne 2 d'hydrogène, et passe à l'état d'acide *picramique* ($C^{12}H^5Az(AzO^4)^2O^2$). On peut également préparer ce dernier acide en faisant bouillir ensemble deux dissolutions, l'une d'acide carbazotique, l'autre de protosulfate de fer, en y ajoutant ensuite un alcali qui déterminera un dépôt d'oxyde de fer : on filtre, on concentre modérément la liqueur, et on y verse un peu d'acide acétique : on obtiendra ainsi l'acide picramique. Cet acide est monobasique, et, d'après M. Aimé Girard, à qui on en doit la découverte, il cristallise en belles aiguilles rouges et donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge-brique.

L'acide picramique dérive de l'acide carbazotique par réduction.



$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3} \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O = \text{Acide carbazotique.}$$



$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{2},(AzH^{2}) \\ H \end{matrix}\right\} 2\,O = \text{Acide picramique.}$$

M. Carey-Lea a indiqué quelques réactifs de l'acide carbazotique, qu'il est utile de connaître. Une *solution ammoniacale de sulfate de cuivre* produit immédiatement un précipité cristallin verdâtre, si la liqueur carbazotique est à $\frac{1}{1000}$; après quelques minutes seulement, si la liqueur est à $\frac{1}{4000}$; après un long repos, si la liqueur est à $\frac{1}{5000}$.

Les *sulfures alcalins avec excès d'alcali* donnent, par la chaleur, un liquide rouge foncé avec une liqueur carbazotique à $\frac{1}{1000}$: un jaune plus ou moins intense depuis $\frac{1}{4000}$ jusqu'à $\frac{1}{10000}$.

Le *cyanure de potassium* se comporte comme les sulfures alcalins, mais avec plus de sensibilité.

L'application de l'acide carbazotique, comme matière colorante, se fait d'une manière très-simple, car on l'emploie sans mordant, et l'objet teint est séché sans rinçage. La couleur obtenue est très-belle et très-solide pour les jaunes citron clairs et moyens, depuis la nuance paille faible jusqu'à la nuance maïs.

La teinture à l'acide carbazotique donne le toucher craquant à toutes les soies cuites et souples. Le prix de cette teinture est très-modéré, car un gramme d'acide cristallisé suffit pour teindre en jaune-paille de nuance moyenne un kilogramme de soie. Cet acide peut teindre aussi la laine, mais il ne se fixe pas sur les fibres textiles végétales.

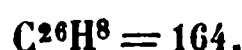
Dès 1830, Braconnot avait employé avec succès le carbazotate de potasse pour combattre les fièvres intermittentes[1]; en 1836, MM. Calvert et Mossat ont étudié de nouveau l'action thérapeutique des carbazotates, et ils ont trouvé que celui de fer a réussi dans plusieurs cas de céphalalgie, et celui d'ammoniaque dans des cas d'anémie, de fièvre intermittente et d'hypocondrie. Ce sel, mêlé à de l'acide gallique et à de l'opium, a guéri plusieurs fois des diarrhées rebelles.

Sous l'influence du traitement par les carbazotates, les ma-

[1] C'est sans doute une erreur d'impression qui a fait dire à M. Calvert que les essais tentés par Braconnot sur des fièvres intermittentes avec le carbazotate d'ammoniaque avaient été infructueux (*Journal de pharmacie*, vol. XXX, p. 37, 3e série), car c'est précisément le contraire qui a eu lieu. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIV, p. 297.)

lades deviennent jaunes comme s'ils avaient une forte attaque de jaunisse. Le temps nécessaire pour que cette coloration apparaisse varie, suivant les malades, depuis 2 jusqu'à 16 jours.

NAPHTALINE.



$C^{26}H^{8} = 164.$

1032. **Préparation et propriétés de la naphtaline. —** Peu de carbures d'hydrogène ont été aussi bien étudiés que la naphtaline. Les travaux remarquables dont elle a été l'objet suffiraient pour former un livre très-volumineux. Le chimiste qui a le plus contribué à développer son histoire est Laurent.

On se procure facilement la naphtaline en distillant une ou deux fois celle que l'on retire des tuyaux de condensation des usines à gaz, et en la faisant ensuite cristalliser dans l'alcool. On peut aussi la purifier en forçant sa vapeur à passer au travers d'une feuille de papier. A cet effet, on place dans une capsule en terre ou en fonte une certaine quantité de naphtaline brute, et on recouvre la capsule avec une feuille de papier buvard, dont on colle les bords sur ceux de la capsule même ; on place ensuite sur celle-ci un cône en carton, et on la chauffe dans un bain de sable, pendant plusieurs heures : la vapeur de naphtaline va se condenser sur les parois intérieures du cône, après avoir traversé le papier, qui arrête au passage les matières empyreumatiques. Pour compléter sa purification, on la dissout dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en cristaux par le refroidissement.

La naphtaline cristallise en belles lames rhomboïdales, incolores, transparentes et d'un éclat gras ; elle possède une odeur particulière très-persistante : sa densité est 1,048 ; celle de sa vapeur est 4,53 ; elle fond à 79°, bout à 217°, brûle avec une flamme fuligineuse, ne se dissout point dans l'eau, mais bien dans l'alcool et l'éther ; ses dissolutions sont parfaitement neutres. Sa formule correspond à 4 volumes de vapeur.

La naphtaline est le type d'une des séries les plus nombreuses, et à la fois les plus remarquables de la chimie organique. On peut se faire une idée de la construction de cette série, en supposant que, le carbone du premier terme restant constant, l'hydrogène soit remplacé en tout ou en partie par du chlore, du brome, de l'oxygène, de l'hypoazotide ; on peut également se figurer que la molécule primitive, soit qu'elle reste

intacte, soit qu'elle se trouve modifiée par substitution, se combine avec du chlore ou avec de l'oxygène et donne naissance de cette manière à des composés doués de propriétés fondamentales tout autres que celles de la naphtaline elle-même. Qu'on jette plutôt les yeux sur le tableau suivant, et d'un coup d'œil on verra combien sont nombreuses les transformations que le chimiste peut faire subir à un corps dont la constitution semble cependant très-simple.

SÉRIE NAPHTALIQUE.

$C^{20}H^8$	naphtaline.	
$C^{20}H^7Cl$	— monochlorée.	
$C^{20}H^6Cl^2$	— bichlorée.	
$C^{20}H^5Cl^3$	— trichlorée.	
$C^{20}H^4Cl^4$	— quadrichlorée.	
$C^{20}H^3Cl^5$	— quintichlorée.	
$C^{20}Cl^8$	naphtaline perchlorée.	
$C^{20}H^7Br$	— monobromée.	
$C^{20}H^6Br^2$	— bibromée.	
$C^{20}H^5Br^3$	— tribromée.	
$C^{20}H^4Br^4$	— quadribromée.	
$C^{20}H^5BrCl^2$	— bromobichlorée.	
$C^{20}H^4Br^2Cl^2$	— bibromobichlorée.	
$C^{20}H^4BrCl^3$	— bromotrichlorée.	
$C^{20}H^3Br^2Cl^3$	— bibromotrichlorée.	
$C^{20}H^8, Cl^2$	bichlorure de naphtaline.	
$C^{20}H^6Cl^2, Cl^2$	— — bichlorée.	
$C^{20}H^6Br^2, Cl^2$	— — bibromée.	
$C^{20}H^5Br^3, Br^2$	bibromure de naphtaline tribromée.	
$C^{20}H^8, Cl^4$	quadrichlorure de naphtaline.	
$C^{20}H^7Cl, Cl^4$	— — monochlorée.	
$C^{20}H^4Cl^2Br^2, Br^4$	quadribromure de naphtaline bichloro-bromée.	
$C^{20}H^7(AzO^4)$	nitronaphtaline.	
$C^{20}H^6(AzO^4)^2$	binitronaphtaline.	
$C^{20}H^5(AzO^4)^3$	trinitronaphtaline.	
$C^{20}H^3Cl^3(AzO^4)^2$	binitronaphtaline trichlorée.	
$C^{20}H^9Az$	naphtalidame...	1
$C^{20}H^8Az^2$	naphtalibidame..	1
$C^{20}H^7Az^3$	naphtalitridame.	1
$C^{20}H^4Cl^2O^2, O^2$	= produits de l'action de l'acide azotique sur les *naphtalines chlorées*.	
$C^{20}H^5Cl\,O^2, O^4$		
$C^{20}Cl^6O^2, O^2$		
$C^{20}HCl^5O^2, O^4$		
$C^{20}H^7O$	naphtase.	
$C^{20}H^7S^2O^5, HO$	acide sulfonaphtalique	2
$C^{20}H^4Cl^3S^2O^5, HO$	acide sulfotrichloronaphtalique	2
$C^{20}H^3Cl^4S^2O^5, HO$	acide sulfoquadrichloronaphtalique	2
$C^{20}H^8SO^2$	sulfonaphtaline [3]	

[1] Alcaloïdes provenant de l'action du bisulfhydrate d'ammoniaque sur les *nitronaphtalines*.

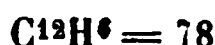
[2] Produits de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les *naphtalines*.

[3] Produitde l'action de l'acide sulfurique anhydre sur la *naphtaline* ordinaire.

Ce tableau serait beaucoup plus considérable, si l'on y introduisait les produits dérivés de plusieurs des corps qui s'y trouvent inscrits. Ainsi, par exemple, les naphtalidames soumis successivement à l'action de l'acide azotique et de l'hydrosulfate d'ammoniaque produisent, dans le premier cas, des composés nitrés, dans le second cas des alcaloïdes, les uns et les autres parfaitement définis, mais que nous ne pourrions examiner sans sortir du cadre de ces leçons.

Nous remarquons seulement, que parmi les produits dérivés des naphtalidames, il y en a à couleurs éclatantes et dont l'application à la teinture serait du plus haut intérêt. Des essais heureux ont déjà été tentés dans cette voie par M. Perkins et par M. Roussin.

BENZINE (BENZONE, BENZOL, PHÈNE).



$$C^{12}H^{6} = 78$$

1033. **Préparation et propriétés de la benzine.** — Nous avons déjà dit que l'huile de goudron qui distille à 81 et 86° est de la *benzine* (1030), et que ce corps se trouvait également parmi les produits de la distillation du benzoate de chaux (886). A ce dernier procédé, qui donne une benzine revenant à un prix très-élevé, on préfère, pour la préparer, le premier, mais le produit en est rarement pur, et encore plus rarement dépourvu d'une odeur plus ou moins forte de goudron.

Lorsqu'on veut de la benzine pure, telle qu'elle fut préparée pour la première fois par Faraday en 1825, il faut la tirer de l'acide benzoïque qu'on distille à une douce chaleur avec 3 fois son poids de chaux vive. On lave le produit liquide avec de la potasse et puis avec de l'eau, et on le dessèche avec du chlorure de calcium.

La *benzine* est liquide, incolore, d'une saveur sucrée, d'une odeur agréable et éthérée ; sa densité est 0,85, celle de sa vapeur est 2,77 ; elle bout entre 85°,5 et 86°, suivant MM. Faraday et Mitscherlich, et entre 80°,4 et 81° suivant MM. Kopp et Mansfield. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle jouit de la propriété de dissoudre l'iode, et non le brôme, elle dissout facilement les corps gras ; et comme elle ne se résinifie pas, on l'emploie avec succès, à la place des essences, dans l'art du dégraisseur.

Une partie de l'hydrogène de la benzine peut être remplacée par de l'hypoazotide : dans ce dernier cas, elle passe à l'état de *nitrobenzine* ($C^{12}H^5AzO^4$), ou de *binitrobenzine* ($C^{12}H^4Az^2O^8$), suivant qu'elle change une ou deux molécules d'hydrogène pour autant de molécules d'hypoazotide.

La *nitrobenzine* est un liquide jaunâtre d'une densité de 1,209 à 15°, et qui, exposé à la température de 0°, se prend en aiguilles fusibles à 3°. Elle bout à 213°, et la densité de sa vapeur est égale à 4,4. Soumise à des actions réductrices, elle passe à l'état d'*aniline*, ainsi que nous le verrons en parlant des alcaloïdes. Bouillie avec de l'acide nitrique fumant, elle devient de la *binitrobenzine*.

Comme la nitrobenzine possède une odeur mixte de cannelle et d'amande amère, elle sert aux parfumeurs, sous le nom d'*essence de mirbane*, pour remplacer l'essence d'amande amère, dont le prix est toujours élevé. Aujourd'hui les indienneurs consomment également beaucoup de nitrobenzine, dont ils se servent pour préparer l'aniline, qui est devenue pour eux une matière colorante très-utile. Aux expositions universelles de Londres et de Paris, on a pu remarquer de grandes quantités de nitrobenzine qui figuraient à côté des *essences artificielles* destinées à la parfumerie. Lorsque M. Mitscherlich découvrit la nitrobenzine en 1834, il était loin de se douter que, quelques années plus tard, ces substances seraient devenues des produits industriels d'une grande consommation.

Dans les laboratoires on obtient aisément la nitrobenzine en introduisant, par petites portions, de la benzine dans de l'acide azotique fumant et chaud. La nitrobenzine se sépare par le refroidissement à l'état huileux ; on la lave à l'eau et au carbonate de soude. M. Mansfield, en Angleterre, en prépare de grandes quantités à l'aide d'un large tube de verre ayant la forme d'un serpentin : à sa partie supérieure il se bifurque, et chacune des deux branches porte un entonnoir. Un filet d'acide azotique concentré coule lentement par un des entonnoirs, l'autre fournit la benzine. Les deux liquides se rencontrent à la bifurcation, et l'attaque s'opère avec dégagement de chaleur. En suivant le serpentin, le nouveau composé se refroidit : on le recueille à l'extrémité inférieure, et on le purifie par l'eau et les alcalis.

L'action du chlore et du brome sur la benzine rappelle celle de ces mêmes agents sur l'hydrogène bicarboné. Les deux halogènes paraissent se combiner directement, sans aucun phénomène de

substitution. Mais veut-on traiter le produit immédiat chloré ou bromé, on obtient alors des dérivés de la benzine par substitution, précisément comme s'il s'agissait d'huile des Hollandais.

Les rapprochements suivants que nous limitons, pour plus de brièveté, aux composés chlorés, vont le montrer.

C^4H^4	$C^4H^4Cl^2$	C^4H^3Cl
Hydrogène bicarboné.	Huile des Hollandais produit immédiat de l'action du chlore.	Huile des Hollandais traitée par la potasse.
$C^{12}H^6$	$C^{12}H^6Cl^6$	$C^{12}H^3Cl^3$
Benzine ou hydrure de phényle.	Benzine chlorée.	Benzine chlorée traitée par la potasse [1].

Nous avons dit plus haut que la benzine soumise à l'action du perchlorure de phosphore passe à l'état de benzine monochlorée que le sodium ramène à l'état de benzine ordinaire.

Nous ajouterons, d'après les expériences de M. Riche, que la benzine monochlorée, soumise à l'action de l'acide azotique concentré et bouillant, échange une nouvelle molécule de son hydrogène pour une molécule d'hyponitride, et devient ainsi de la *chloronitrobenzine* $C^{12}H^4Cl(AzO^4)$, corps cristallisable, fusible à 78°, et presque insoluble dans l'eau. Ce composé chloronitré, soumis à l'action réductive du sulfhydrate d'ammoniaque, donne naissance à de la chloraniline $C^{12}H^6ClAz$, alcaloïde qui n'avait été obtenu jusqu'à ce jour qu'indirectement au moyen de l'indigo. D'où il résulte que l'acide carbazotique peut fournir

[1] L'expérience a montré que les molécules d'hydrogène de la benzine peuvent être remplacées par le chlore, en donnant naissance à des composés parfaitement définis. Ces produits dérivés peuvent être divisés en deux séries, dont les termes semblent liés par des relations constantes de fusibilité.

Ainsi les points de fusion de tous les termes dont la substitution s'est opérée sur des nombres paires de molécules, diffèrent entre eux de 86° à 81. Cette différence est de 56 à 53 quand les molécules substituées sont en nombre pair.

$C^{12}H^5Cl$	fond à	− 40	dif. 56.
$C^{12}H^3Cl^3$	—	+ 16	
$C^{12}H\ Cl^5$	—	+ 69	dif. 53
$C^{12}H^4Cl^2$	—	+ 53	dif. 86.
$C^{12}H^2Cl^4$	—	+ 139	
$C^{12}\ Cl^6$	—	+ 220	dif. 81.

(JUNGFLEISCH.)

Directement.........	la benzine monochlorée.
Indirectement.......	la benzine normale. la chloronitrobenzine. la chloraniline.

1034. Constitution de la benzine. Corrélation des points d'ébullition de ce corps et de ses homologues. — On considère la benzine comme de l'*hydrure de phényle*


$$\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}$$

et par conséquent comme appartenant au type hydrogène [1]. On connaît plusieurs corps qui, par l'ensemble de leurs réactions, doivent avoir la même constitution que la benzine, dont ils sont des homologues au point de vue de leur composition. Tels sont le *toluène* et le *cumène*, qui accompagnent la benzine dans l'huile de goudron; le *xylène*, découvert par M. Cahours dans l'esprit-de-bois; le *cymène*, obtenu par M. Dumas en déshydratant le camphre, et trouvé par Gerhardt et M. Cahours dans l'essence de cumin.

Tous ces corps ne diffèrent entre eux que par nC^2H^2; leurs points d'ébullition, déterminés d'une manière précise par M. Church, diffèrent d'autant de fois 22° qu'il y a entre corps et corps la différence de nC^2H^2.

Ce rapprochement fait par M. Church est justifié par le tableau suivant.

[1] La plupart des composés organiques peuvent être groupés dans deux séries fondamentales, savoir : la série des principes gras CH, et la série des principes aromatiques C^2H. Cette dernière comprend la plupart des essences naturelles et des acides qui en dérivent, les phénols et les carbures du goudron de houille, l'aniline et probablement un grand nombre des alcaloïdes thérapeutiques et des matières colorantes; enfin, les principes constitutifs de presque tous les baumes, résines, bitumes, etc. Or, tous ces composés peuvent être tous rattachés à la benzine, toujours par la théorie, souvent par l'expérience : la benzine est la clef de voûte de tout l'édifice aromatique.

L'acétylène C^4H^2 est le générateur de la benzine $C^{12}H^6$, et comme l'acétylène est formé directement de C et de H, la synthèse de la benzine se trouve établie. Quand on chauffe fortement l'acétylène, on a une série de polymères dont la moitié du volume total est de la benzine. Ce corps est donc du triacétylène $(C^4H^2)^3$, et l'acétylène est le noyau fondamental de la série aromatique, comme l'éthylène C^4H^2 est le noyau de la série grasse. (M. Berthelot.)

NOM ET FORMULE.		Point d'ébullition.	Différence.
Benzine ou benzène.	= $C^{12}H^6$	80°,8	
			22°,9
Toluène	= $C^{14}H^8$	103,7	
			22 ,5
Xylène	= $C^{16}H^{10}$	126,2	
			22 ,2
Cumène	= $C^{18}H^{12}$	148,4	
			22 ,3
Cymène	= $C^{20}H^{14}$	170,7	

BITUMES.

Nous avons dit que l'on trouve dans les entrailles de la terre des matières que l'on appelle *bitumes*, dont le plus grand nombre paraît provenir de la décomposition ignée des végétaux anciennement enfouis. C'est par l'étude de ces substances que nous terminerons l'examen de ce qui a rapport aux combustibles minéraux.

1035. **Bitumes lignitiques.** — Il y a des bitumes qui semblent se rattacher à la *formation lignitique*, et d'autres à la formation *houillère*. Les premiers sont désignés par le nom générique de *cires fossiles*, ou de *suif de montagne :* telles sont l'*hatchettine*, la *schérérite*, la *naphtéine*, l'*idrialine*, l'*ozokérite*, la *branchite*.

Toutes ces substances sont de véritables hydrogènes carbonés combustibles, inflammables, brûlant avec une flamme plus ou moins blanche.

Dans certains pays, on en fait des bougies qui éclairent autant que nos chandelles ordinaires. Malheureusement leurs gisements ne sont pas très-riches ; cependant, en Moldavie, on trouve des masses considérables d'ozokérite.

Le point de fusion de ces bitumes n'est pas constant, parce que en général leur composition ne l'est pas non plus. Souvent ils sont formés de deux hydrogènes carbonés, dont les proportions relatives varient.

Presque toutes ces substances ne distillent qu'à une température élevée (200° à 300°), et se décomposent en donnant de la *paraffine* et des liquides huileux combustibles.

1036. **Bitumes houillers. — Pétrole. — Naphte. — Asphalte.** — Les bitumes de la formation houillère sont encore plus nombreux que les précédents. Ceux qui sont liquides portent le nom générique de *pétroles*. Leur composition et par conséquent leur point d'ébullition, ne sont pas constants. Ces *bitumes huileux* sortent naturellement du sol avec de l'eau et souvent

avec des gaz combustibles. Les sources les plus abondantes se trouvent en Amérique, en Perse dans les environs de Baku, et à Amiano en Italie. On en trouve aussi, mais d'une qualité inférieure, dans le pays des Birmans. Dans un seul district, dont le centre est la ville de Rainanghong, il en existe plus de 500 sources. On purifie le pétrole en le distillant avec de l'eau. Il porte alors le nom de *naphte*.

Pelletier et Walter ont examiné les produits fractionnés de la distillation du pétrole, et ils sont parvenus à en isoler trois, dont ils ont déterminé le point d'ébullition et la composition.

NOM DU PRODUIT.	Composition.	Point d'ébullition.
1° Naphte	$C^{14}H^{13}$	85° à 90°
2° Naphtène	$C^{16}H^{16}$	115°
3° Naphtole	$C^{24}H^{22}$	190°

A en juger par le point d'ébullition, il est probable que ces produits sont de ces mêmes hydrures que MM. Pelouze et Cahours ont trouvés dans les *pétroles d'Amérique*, dont nous parlerons dans un instant.

Le *naphte du commerce* ne se compose pas seulement de trois substances, car les derniers produits de la distillation ne passent environ qu'à 300°. Dans les laboratoires, le naphte est principalement employé pour conserver les métaux alcalins. C'est aussi un bon dissolvant des résines, et c'est à ce titre qu'il entre dans la *glu marine*.

Quelquefois il est fraudé avec de l'essence de térébenthine. On s'en aperçoit en le mêlant avec de l'acide azotique très-concentré. S'il y a fraude, cet acide devient noir. On reconnaît aussi cette fraude en broyant quelques gouttes du mélange suspect avec un peu d'eau et d'iodure de potassium. S'il contient de l'essence de térébenthine, l'eau devient aussitôt jaune et souvent orangée. On reconnaît ainsi $\frac{1}{11}$ d'essence de térébenthine.

(SALADIN.)

Depuis quelques années, on extrait au moyen de puits forés, dans certaines parties de l'Amérique du Nord, des huiles volatiles qu'on désigne sous le nom de *pétroles*, dont la production s'accroît considérablement chaque année. Ces produits sont importés en France et en Angleterre où on les soumet à des rectifications ménagées [1].

[1] Les pétroles d'Amérique ne paraissent pas être d'origine houillère, parce que leurs sources se trouvent dans des terrains antérieurs à l'époque houillère. On les

La portion qui bout au-dessous de 200° est un mélange d'où MM. Pelouze et Cahours ont extrait sept hydrures homologues de l'hydrure de méthyle ou hydrogène protocarboné, et dont la constitution moléculaire est semblable; ils forment une série remarquable par sa continuité, ainsi qu'il est facile de le voir par le tableau suivant.

						Point d'ébullition.
$C^{10}H^{12}$	4 vol.	de vapeur	=	Hydrure	d'amyle..........	30°
$C^{12}H^{14}$	—	—	=	—	de caprylène.....	68°
$C^{14}H^{16}$	—	—	=	—	d'œnanthyle......	92 à 94°
$C^{16}H^{18}$	—	—	=	—	de capryle........	116 à 118°
$C^{18}H^{20}$	—	—	=	—	de pélargyle......	136 à 140°
$C^{20}H^{22}$	—	—	=	—	de rutyle.........	158 à 160°
$C^{22}H^{24}$	—	—	=	—	....	180 à 182°
$C^{24}H^{26}$	—	—	=	—	de lauryle........	
$C^{26}H^{28}$	—	—	=	—	de cocinyle.......	
$C^{28}H^{30}$	—	—	=	—	de myristyle.......	
$C^{30}H^{32}$	—	—	=	—	de, etc............	

Tous ces hydrures doivent se prêter aux mêmes métamorphoses, et donner (comme cela s'est déjà vérifié pour plusieurs d'entre eux) l'alcool correspondant et tous ses dérivés.

Ces différents carbures sont doués d'un pouvoir éclairant considérable, et sont tous aptes à dissoudre les matières grasses et les résines, et à se substituer sous ce rapport à la benzine et à l'éther.

On désigne sous le nom d'*asphalte* un bitume solide, noir, toujours mêlé avec du sable et du calcaire. On l'en sépare par l'eau bouillante, et il porte alors le nom de *brai gras* [1].

L'asphalte est noir et luisant : sa cassure est brillante; sa densité varie entre 1,07 et 1,16; il fond à 100°, s'enflamme facilement, brûle avec une flamme luisante en répandant une fumée épaisse et laisse peu de cendre.

M. Boussingault a examiné l'asphalte d'Alsace, et il l'a trouvé formé de deux substances, dont l'une paraît dériver de l'autre. Ce savant a distillé le brai gras à 280° ; il a obtenu un carbure d'hydrogène liquide, qu'il a nommé *pétrolène*, dont la formule est $C^{40}H^{32}$. L'*asphaltène*, ou le résidu solide de la distillation de l'asphalte, a pour composition $C^{40}H^{32}O^{4}$. Ne semble-t-il pas na-

attribue au résultat de la fermentation lente, à des températures peu élevées, d'immenses amas de plantes marines et de détritus animaux de la période paléozoïque. (M. DE TASTES.)

[1] Qu'il ne faut pas confondre avec le brai, résidu de la distillation du goudron.

turel d'admettre que ce dernier produit n'est que le résultat de l'oxydation du premier?

L'asphalte est très-employé pour goudronner et pour faire des ciments très-tenaces. Il entre aussi dans la composition de certains vernis, dont on enduit le fer pour le préserver de la rouille [1].

La majeure partie de l'asphalte vient de la *mer Morte;* c'est pourquoi on l'appelle encore *bitume de Judée.*

L'importance des bitumes augmente chaque jour, car, étant soumis à la distillation, ils produisent des carbures d'hydrogène liquides que l'industrie utilise spécialement comme liquides éclairants. Aussi ne distille-t-on pas seulement les bitumes, mais même les minéraux qui en contiennent, tels que certains schistes et certains calcaires.

On a même fait la remarque intéressante que souvent les minéraux bitumineux abandonnent, pendant la distillation, une quantité assez notable d'arsenic, et que les huiles qui en proviennent renferment de cette substance toxique, de manière à se demander si leur emploi à l'éclairage de petits appartements ne pourrait pas être dangereux.

Enfin, les bitumes ont leur place marquée dans l'histoire des sciences à cause de l'application qu'on en a faite à l'héliographie. On sait que les Niepce, auxquels cette nouvelle branche des sciences physiques doit pour ainsi dire sa découverte, ont trouvé dans les bitumes, et notamment dans celui de la Judée, l'agent capable de fixer les impressions de la lumière.

Les essences et les résines partagent avec les bitumes les mêmes propriétés héliographiques, et sous ce rapport, toutes ces substances devraient être réunies en un seul groupe.

RÉSUMÉ.

1022. On tire la *paraffine* de l'huile la plus dense que donne le goudron de bois par la distillation, ou bien de la cire par voie ignée. Son point de fusion varie, selon les sources d'où elle dérive, entre 33 et 62°; elle bout entre 370 et 380°. Sous l'action prolongée de l'acide azotique, elle engendre, à l'instar des corps gras, des acides *butyrique* et *succinique.* Elle sert à l'éclairage sous la forme de bougie.

1023. La créosote ($C^{28}H^{16}O^4$) est un liquide qui a une odeur très-péné-

[1] On obtient un vernis destiné à cet usage, en dissolvant 12 parties de succin fondu, 2 parties de colophane, 2 parties d'asphalte dans 6 parties de vernis à l'huile de lin et dans 12 parties d'essence de térébenthine.



trante, qui bout vers 203°, et dont la densité est 1,37. La moitié de son hydrogène se laisse substituer par une quantité équivalente de brome. Il réduit à chaud l'oxyde d'argent, cautérise les tissus organiques, coagule l'albumine avec une grande facilité, et, probablement à cause de cette propriété, il rend imputrescible la viande et figure parmi les meilleurs antiseptiques.

On l'extrait des parties de l'huile de goudron qui sont plus denses que l'eau.

1024. Le *terreau* provient de substances végétales qui ont subi une lente combustion dans le sol dont elles faisaient partie. Il renferme de l'acide ulmique qu'il cède aisément aux alcalis et qu'il reproduit sans cesse jusqu'à ce qu'il soit réduit à l'état de détritus. Il est une source d'acide carbonique pour les plantes.

1025. La *tourbe* parait avoir la même origine que le terreau ; elle sert de combustible, et, soumise à la distillation, elle donne des gaz et des huiles doués d'un fort pouvoir éclairant.

Les *lignites* sont des végétaux qui ont subi une combustion lente, mais qui ont conservé leur structure et leur forme primitives.

1026 à **1028.** Les *houilles* sont propres aux terrains de transition. On les divise en *grasses dures, grasses maréchales, grasses à longue flamme* et *maigres à longue flamme*. Chaque classe rend des services particuliers à l'industrie. La carbonisation de la houille, c'est-à-dire la fabrication du coke, s'exécute soit en plein air, soit dans des fours.

1029. Le *gaz d'éclairage* s'extrait de la houille chauffée dans des cylindres à une température élevée. Plus le gaz est produit à une forte température, moins il est éclairant. Le gaz d'éclairage a une composition très-complexe : il renferme plusieurs carbures d'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'azote, etc., etc.

1029 *bis*. Quatre substances contribuent à rendre odorant le gaz à éclairage, l'acétylène avant tout, le sulfure de carbone, la benzine, la naphtaline.

1030 à **1031.** On peut tirer du *goudron* de houille, au moyen de la distillation, trente corps dont plusieurs ont une grande importance. L'un d'eux, le *phénol*, sert à la préparation de l'acide carbazotique ($C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$), acide que l'on se procure en traitant par l'acide azotique la partie d'huile de goudron qui a distillé entre 160° et 190°.

Le phénol ($C^{12}H^6O^2$) est un corps cristallisé, incolore, fusible vers 34 à 35°, et qui bout entre 187 et 188°. Il attaque la peau des lèvres et les gencives, coagule l'albumine et rend imputrescible la chair des animaux. Tout en partageant quelques propriétés avec les acides, les bases et les alcools, ses fonctions chimiques ont un caractère particulier, qui fait de ce corps le point de départ d'une nouvelle série appelée la série des phénols.

L'acide carbazotique est fusible et sublimable ; sa saveur est à la fois acide et amère. Ses sels sont tous jaunes, et généralement détonants quand on les chauffe. Soumis à l'action successive de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, il passe à l'état d'acide *picramique* ($C^{12}H^5(AzO^4)^2AzO^2$). L'acide carbazotique est employé en teinture comme matière colorante jaune ; les carbazotates sont employés comme médicaments.

1032. On se procure la *naphtaline* ($C^{20}H^{8}$) en purifiant celle qui se dépose dans les tuyaux de condensation des usines à gaz. La densité de ce corps est 1,048, celle de sa vapeur est 4,53 ; elle fond à 79° et bout à 217°.

1033. L'huile de goudron qui distille à 80° est formée presque entièrement de *benzine* ($C^{12}H^{6}$). Le produit liquide qui provient de la distillation du benzoate de chaux, ou de l'acide benzoïque avec un excès de chaux, est encore de la benzine. Cette substance est un liquide à odeur suave, incolore, ayant pour densité 0,85 ; elle bout entre 80 et 86°. Traitée par l'acide azotique fumant, elle passe à l'état de *nitrobenzine* [$C^{12}H^{5}(AzO^{4})$] ; composé qui, par voie de réduction, passe à son tour à l'état d'*aniline* ($C^{12}H^{7}Az$), et dont l'odeur d'amande amère le rend utile aux parfumeurs.

1034. La benzine est l'*hydrure de phényle* $\left(\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right)$ dont le point d'ébullition diffère de celui de ses homologues de 22 degrés multiplié par $n(C^{2}H^{2})$ en sus de ($C^{12}H^{6}$).

1035 et **1036**. Les *cires fossiles*, l'*hatchettine*, la *naphtéine*, l'*idrialine*, la *schérérite*, l'*ozokérite* et la *branchite* sont des bitumes lignitiques. Le *pétrole*, le *naphte* et l'*asphalte* sont des bitumes houillers.

FIN DU TOME TROISIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

DU TROISIÈME VOLUME



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TROISIÈME VOLUME.

Corbeil, typ. et stér. de Crété.

